

Photoelektrosynthese von Wasserstoff mit Silizium-Dünnschicht-Tandemsolarzellen

Photoelectrosynthesis of Hydrogen with Silicon Thin Film Tandem Solar Cells

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jürgen Ziegler aus Bensheim

Tag der Einreichung: 08.04.2015, Tag der Prüfung: 27.07.2015

Darmstadt 2015 — D 17

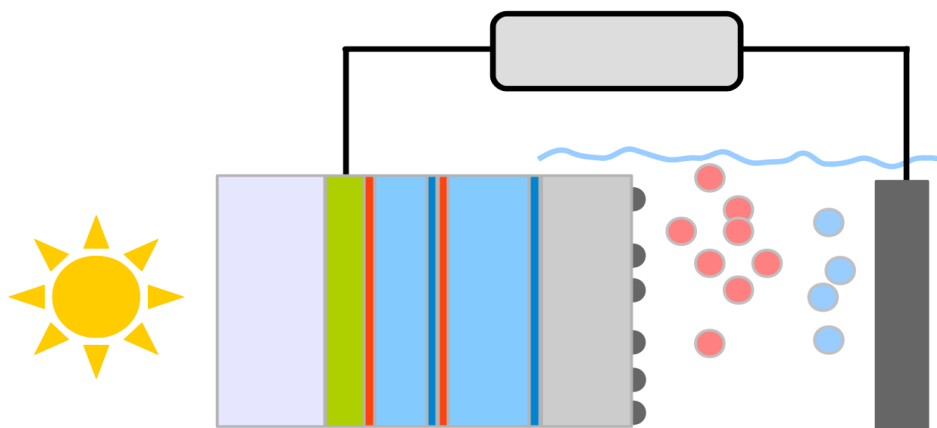
1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

FB 11 Material- und Geowissenschaften
Oberflächenforschung



Photoelektrosynthese von Wasserstoff mit Silizium-Dünnschicht-Tandemsolarzellen
Photoelectrosynthesis of Hydrogen with Silicon Thin Film Tandem Solar Cells

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jürgen Ziegler aus Bensheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 08.04.2015

Tag der Prüfung: 27.07.2015

Darmstadt 2015 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-urn:nbn:de:tuda-tuprints-46954

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/4695>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 6. August 2015

(Jürgen Ziegler)



Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Photoelektroden auf Basis von Tandemsolarzellen aus Dünnschichtsilizium für die Wasserspaltung untersucht. Die Photoelektroden werden als photoaktive Kathoden für die Wasserstoffentwicklungsreaktion in einer photoelektrochemischen Zelle eingesetzt. Die Solarzellen bestehen aus zwei p-i-n-Dioden aus amorphen und mikrokristallinen Silizium in Superstrat-Geometrie. Der Rückkontakt dieser Zellen ist in Kontakt zum Elektrolyt und fungiert als Schutzschicht, um die Korrosion der Halbleiterstruktur durch den Elektrolyten zu verhindern. Als Rückkontakt werden metallisches Silber und oxdische Schutzschichten aus Titan-, Nickel-, Zinnoxid untersucht. Zur Herabsetzung von Überspannungsverlusten während der Wasserstoffentwicklung werden Katalysatoren aufgebracht. Zur Aufklärung der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen wird Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Die Charakterisierung der Photoelektroden erfolgt über verschiedene elektrochemische Methoden. Die Photoelektroden (a-Si:H/a-Si:H) mit einer RuO₂-Gegenelektrode ermöglichen die Spaltung von Wasser ohne eine externe Stromquelle. Unter simuliertem Sonnenlicht wird unter Kurzschlussbedingungen eine Licht-zu-Wasserstoff-Effizienz von 5,5 % erreicht. Durch Aufbringung einer Schutzschicht aus Titanoxid kann die Stabilität der Photoelektroden deutlich gesteigert werden. Allerdings ist eine Reduzierung in der Photospannung zu beobachten, die durch Ausbildung einer Siliziumoxid-Grenzschicht hervorgerufen wird. Durch Anpassung der Abscheidebedingungen lässt sich dieser Verlust jedoch minimieren. Photoelektroden mit Nickeloxid sind ebenfalls stabil und zeigen auch ohne Edelmetall-Katalysator eine hohe Effizienz. Die Optimierung wird in dieser Arbeit durch die systematische Aufklärung der an der Photoelektrode beteiligten Grenzflächen ermöglicht und es wird ein grundlegendes Verständnis der Charakteristik einer Photoelektrode entwickelt.

In this thesis, photoelectrodes on the basis of thin film silicon tandem solar cell are studied for their water splitting capability. They are employed as photoactive cathodes for the hydrogen evolution in the photoelectrochemical device. The solar cells consist of two p-i-n diodes made of amorphous and microcrystalline silicon arranged in superstrat geometry. The back contact of the cells is in contact to the electrolyte and serves as a protection layer for the semiconductor against corrosion. Besides the metallic silver layer, protection layers made from titanium, nickel and stannic oxide are investigated. Catalysts are deposited to reduce the overpotential for the hydrogen evolution reaction. Photoelectron spectroscopy is employed to examine the chemical and electronic properties of the interfaces. The characterization of the photoelectrodes is performed via various electrochemical methods. The photoelectrodes (a-Si:H/a-Si:H) in connection to a RuO₂ counter electrode enable the splitting a water without an auxiliary power source. At short circuit conditions a light-to-hydrogen efficiency of 5.5 % is achieved under simulated sun light. The application of titanium oxide as a protection layer increases the stability of the electrodes considerably. However, these photoelectrodes exhibit a reduced photovoltage due to the formation of a silicon oxide interface. This loss can be minimized by a further optimization of the deposition parameters. Additionally, photoelectrodes with a nickel oxide layer are stable and show a high performance even without a noble metal catalyst. The optimization accomplished in this thesis is achieved by a systematic investigation of the interfaces of the photoelectrodes. As a result, a deep understanding of the parameters influencing the photoelectrode's characteristic is developed.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Physikalische und chemische Grundlagen	13
2.1. Energiebanddiagramme der Materialklassen	13
2.2. Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien	14
2.3. Elektrischer Transport über Grenzflächen	15
2.4. Halbleiter unter Belichtung	16
2.5. Die Solarzelle	17
2.6. Die amorphe Si p-i-n-Diode	18
2.7. Die elektrochemische Zelle und das thermodynamische Potential	19
2.8. Kinetik einer elektrochemischen Reaktion	21
2.9. Anforderungen an Stabilität bei der Wasserelektrolyse	22
2.10. Wasserspaltung mit nicht-inerten Elektroden	23
2.11. Der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt	24
2.12. Photo(elektro)chemische Wasserspaltung	25
2.13. Banddiagramm einer photoelektrochemischen Zelle	27
3. Experimentelle Methoden und Durchführung	31
3.1. Sputterdeposition	31
3.2. Photoelektronenspektroskopie	31
3.3. Elektrochemische Charakterisierung und Deposition	34
3.4. Aufbau der Siliziumdünnschichtsolarzellen	35
4. Siliziumtandemzellen mit Silberrückkontakt als Photokathoden	39
4.1. Photovoltaische Charakteristik der Tandemsolarzellen	40
4.2. Katalytische Eigenschaften von Platin auf Silberfolie	42
4.3. Charakteristik der Gegenelektrode für die PEC	46
4.4. Effizienz von Pt-modifizierten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen in der PEC	47
4.5. Stabilität der Photodioden während der elektrochemischen Messung	51
4.6. Vergleich der Einzelteile der PEC mit der Charakteristik der gesamten PEC	53
4.7. Impedanzmessungen der Tandemsolarzelle	56
4.8. Kennlinien der Tandemzellen mit Weißlicht-LED	57
4.9. Abschlussbetrachtung	60
5. Titandioxid als Pufferschicht auf Tandemsolarzelle	63
5.1. Verhalten einer Tandemzelle ohne Rückkontakt und Pufferschicht	64
5.2. Titandioxid als stabile Pufferschicht	65

5.3. Einfluss der chemischen Vorbehandlung	68
5.4. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks im Sputtergas	70
5.5. Platinabscheidung auf Tandemsolarzelle mit Titanoxid	74
5.6. Grenzfläche zwischen a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle und Titanoxid	78
5.7. Vergleich zu Photoelektroden mit Silberrückkontakt	82
6. Nickeloxid als Pufferschicht auf Tandemsolarzelle	85
7. Zinkoxid-Kontaktschicht auf Tandemsolarzelle	91
7.1. Elektrochemisches Verhalten der Zinkoxid-Schicht	91
7.2. Stabilisierung von Zinkoxid mit metallischen Deckschichten	94
7.3. Stabilisierung von Zinkoxid mit Zinnoxid	94
7.4. Stabilisierung von Zinkoxid mit Titandioxid und Nickeloxid	99
7.5. Abschlussbetrachtung zum System Tandemzellen mit ZnO-Zwischenschicht	100
8. Zusammenfassung und Ausblick	103
Literaturverzeichnis	107
A. Anhang	117
A.1. Wasserstoffentwicklung an Platin in unterschiedlichen Elektrolyten	117
B. Danksagung	121
C. Lebenslauf	123

Abkürzungsverzeichnis

2el	2-Elektroden
3el	3-Elektroden
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomic-Layer-Deposition
CV	Zyklovoltammogramm
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion
HOR	Wasserstoffoxidation
MPP	Punkt maximaler Leistung
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PDF	Pulverdiffraktogramm
PEC	Photoelektrochemische Zelle
PES	Photoelektronenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCC	Kurzschlussbedingung
STH	Licht-zu-Wasserstoff
SW	Staebler-Wronski-Effekt
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung



1 Einleitung

Das Thema Energieversorgung spielt in der aktuellen politischen Diskussion eine sehr große Rolle. Energie muss auch in Zukunft in ausreichendem Maße und zu erschwinglichen Preisen zur Verfügung stehen, da sie für die wirtschaftliche Entwicklung und das alltägliche Leben von entscheidender Bedeutung ist. Im letzten Jahrhundert wurde durch die Verwendung von fossilen Brennstoffen die Energieversorgung gewährleistet. Ein Problem bei der Gewinnung von fossilen Brennstoffen ist jedoch, dass durch die stetig ansteigende Nachfrage immer neue Technologien erforderlich sind, um neue Lagerstätten zu erschließen. Dies führt zum einen zu einem Anstieg des Energiepreises. Zum anderen besitzen neue Fördermethoden unbekannte Risiken, die oft erhebliche ökologische Schäden hervorrufen können.

Fossile Brennstoffe sind Erdöl, Erdgas und Kohle. Sie entstanden aus organischen Überresten, die vor mehreren Millionen Jahre aus CO_2 der Atmosphäre durch Photosynthese gebildet wurden. [1] Der nach dem Beginn der Industrialisierung rasant ansteigende CO_2 -Gehalt der Atmosphäre ist daher ein Indikator dafür, dass weltweit deutlich mehr CO_2 emittiert wird als durch Photosynthese in Pflanzen gebunden werden kann. Es können folglich auf natürlichem Weg erheblich weniger fossile Brennstoffe entstehen als derzeit verbraucht werden. Dies führt zu einem Schwinden der Vorräte an Öl, Gas und Kohle auf der Erde. Die Verknappung der fossilen Brennstoffe gefährdet die zukünftige Energieversorgung. Die weitere Verwendung dieser Energieträger ist daher auf lange Sicht keine nachhaltige Methode, um die Energiesicherheit zu gewährleisten.

Es wird daher versucht, die Energieerzeugung umzustellen, indem mehr Strom aus regenerativen Energiequellen wie Windenergie und Photovoltaik erzeugt wird. Diese nutzen auf direktem oder indirektem Weg die Energie, die durch die Sonne auf die Erde eingestrahlt wird. Die Sonneneinstrahlung liefert jedes Jahr im Mittel eine Energie von ca. 10^{24} J. [2] Dem steht der weltweite Energieverbrauch des Menschen von ca. 10^{20} J gegenüber. [3] Es ist daher möglich, den Energiebedarf allein durch Sonnenenergie nachhaltig abzudecken. Die regenerativen Energien stehen jedoch nicht immer zur Verfügung, da die Stromerzeugung aus Sonne und Wind starken Schwankungen unterworfen ist. Sie können deshalb alleine keine sichere und kontinuierliche Energieversorgung gewährleisten. Ein wichtiger Schritt ist somit die Speicherung der erzeugten Energie, um eine gleichmäßige Verteilung über die Zeit hinweg zu ermöglichen. Ein potentielles Speichermedium dafür ist Wasserstoff, das durch die Spaltung von Wasser gewonnen werden kann. Der erzeugte Wasserstoff kann dann bei Bedarf wieder mit Sauerstoff verbrannt oder in einer Brennstoffzelle in elektrischer Energie umgewandelt werden. [4, 5, 6]

Ein System zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser durch Sonnenlicht ist die photoelektrochemische bzw. photoelektrolytische Zelle. Sie erzeugt im Gegensatz zur photovoltaischen Zelle keinen elektrischen Strom sondern direkt Wasserstoff. Für die Elektrolyse von Wasser ist eine elektrochemische Triebkraft von 1,23 V erforderlich. Unter Berücksichtigung der üblichen Verluste bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) (0,1 V), der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) (0,3 V) und weiterer Verluste liegt die nötige Spannung bei 1,8-2 V. Dieses große Photopotential lässt sich nur unter Verwendung eines Halbleiters mit großer Bandlücke oder eines Systems mit einem mehrstufigen Absorptionsprozess erzeugen. Eine große Bandlücke bringt das Problem mit sich, dass nur ein kleiner Teil des solaren Spek-

trums absorbiert werden kann. Die erreichbaren Wirkungsgrade sind daher für solche Systeme mit nur einem Absorber stark begrenzt. Dagegen besitzen mehrstufige Systeme den Vorteil, dass der Großteil des solaren Spektrums genutzt werden kann und die erzeugte elektrochemische Triebkraft ausreichend hoch ist (siehe Abbildung 1.1). [7, 8, 9, 10]

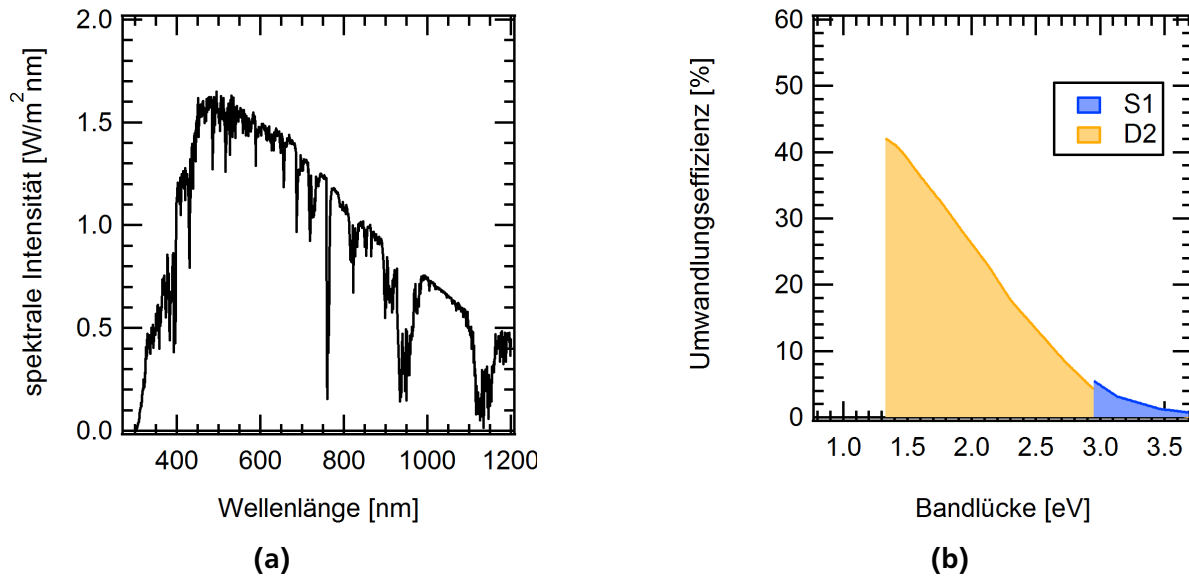


Abbildung 1.1.: (a) Spektrale Intensität der Sonnenstrahlen bei AM1.5 [11] (b) Theoretische Umwandlungseffizienz von Licht zu chemischer Energie einer PEC zur Wasserspaltung nach Bolton et al. [7] S1 zeigt die Effizienz in Abhängigkeit zu Bandlücken von Systemen mit einem Absorbermaterial, die eine ausreichende Photospannung für eine selbständige Wasserspaltung erzeugen. D2 zeigt diese Abhängigkeit für ein System mit zwei unterschiedlichen Absorbermaterialien zur Bandlücke des Absorbers mit kleinerer Bandlücke.

Mehrstufige Systeme in Form von Tandem- (2 Absorber) und Tripelzellen (3 Absorber) wurden schon erfolgreich zur Wasserspaltung eingesetzt. Tripelzellen aus reinem Dünnschichtsilizium [12, 13, 14] oder Tandemzellen in Kombination mit kristallinen Silizium [15] oder Wismutvanadat [16] erreichten einen Wirkungsgrad von Licht zu erzeugtem Wasserstoff von bis zu 7,5 %. Da jedoch für jeden zusätzlichen Absorber zwei weitere Photonen absorbiert werden müssen, um ein Molekül Wasserstoff zu erzeugen, ist der erreichbare Wirkungsgrad für Tripelzellen begrenzt. Rocheleau et al. ermittelten, dass der erreichbare Wirkungsgrad für Tripelzellen aus Dünnschichtsilizium niedriger ist als für solche Zellen in einem Tandemaufbau. [10]

Systeme mit zwei Absorberschichten zeigten bereits einen hohen Wirkungsgrad von 16 % für die Wasserspaltung. [12] Diese Systeme bestehen allerdings aus III-V-Halbleiter-Materialien, deren Präparation aufgrund des epitaktischen Wachstums und den hohen Prozesstemperaturen aufwendig und teuer ist. [17, 18] Um in großem Maße Wasserstoff zu konkurrenzfähigen Konditionen zu erzeugen, empfiehlt sich die Dünnschichtsilizium-Technologie, die sich durch eine niedrige Prozesstemperatur auszeichnet und auch schon kommerziell als photovoltaischer Absorber eingesetzt wurde. [19] In dieser Arbeit werden deshalb Siliziumdünnschicht-Tandemsolarzellen als photoaktive Elektroden in einer Pho-

toelektrischen Zelle (PEC) für die Spaltung von Wasser untersucht. Die Photokathoden werden hier in der kathodischen Halbzelle bzw. auf der Wasserstoffseite eingesetzt.

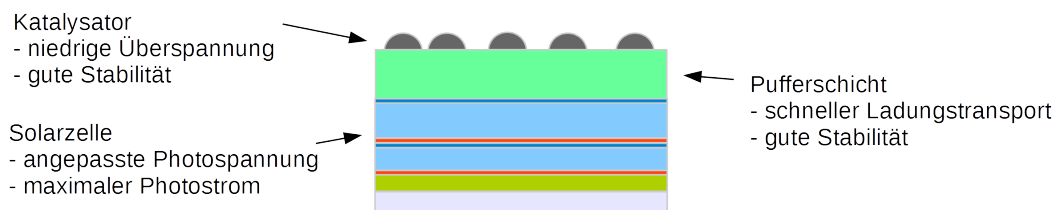


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Teilbereiche einer Photoelektrode.

In einer solchen Elektrode müssen verschiedene Bereiche betrachtet und für den Einsatz in einer PEC angepasst werden: Die photovoltaische Zelle, die Pufferschicht und der Katalysator für die chemische Reaktion (siehe Abbildung 1.2). Die Solarzelle muss derart angepasst werden, dass die Photospannung am Punkt maximaler Leistung (MPP) ausreichend ist, um die Wasserspaltungsreaktion ablaufen zu lassen. Sie darf jedoch nicht zu hoch sein, da ein Spannungsüberschuss für die Wasserspaltung nicht genutzt werden kann. Am optimalen Spannungspunkt muss der Photostrom der Zelle maximiert werden, weil die Effizienz der PEC lediglich über die Menge an gespaltenen Wassermolekülen bestimmt ist und daher proportional zum Photostrom ist. Da die notwendige Photospannung von den Verlustmechanismen der gesamten Elektrode abhängig ist (Transportverluste in der Pufferschicht und Überspannungsverluste der chemischen Reaktion), kann die Optimierung der Solarzelle nur im Wechselspiel mit den anderen Bereichen erfolgen. Erste Untersuchungen mit einer a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzellen zeigten, dass die erzeugte Photospannung nicht ausreichend war, um die Wasserspaltung selbstständig zu betreiben. [20] Die Tandemsolarzellen werden deshalb im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes von unserem Partner im Forschungszentrum Jülich weiterentwickelt und für den Einsatz in der PEC optimiert.

Der zweite wichtige Bereich der photoaktiven Elektrode ist die Pufferschicht. Sie soll die Solarzelle vor Korrosion durch den Elektrolyten schützen und den Ladungstransport zwischen Solarzelle und Katalysatormaterial gewährleisten. Während der ablaufenden HER darf sich die Pufferschicht nicht auflösen oder ablösen. Sie muss deshalb auch eine gute Haftung auf der Solarzelle vorweisen. Damit der Ladungstransfer zum Katalysator ohne Verluste erfolgen kann, muss die Schutzschicht eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen. Die Grenzflächen zur Solarzelle und zum Katalysator erfordern zudem Beachtung, da sie für den Ladungsträgertransport ebenfalls eine entscheidende Rolle spielen. Als Pufferschichten werden hier die oxidischen Materialien TiO_2 , NiO und SnO_2 untersucht, die durch Sputterabscheidung auf die Solarzelle abgeschieden werden.

Der Katalysator für die HER ist der dritte Bereich der Elektrode, der eine Anpassung an das System erfordert. Hierbei gilt es durch Wahl und Beeinflussung der Morphologie des Katalysatormaterials die Verluste der chemischen Reaktion zu minimieren. Ein weiterer wichtiger Punkt ist auch die Stabilität des Katalysators auf der Pufferschicht, der während der Elektrolyse chemischer und mechanischer Belastung ausgesetzt ist. In dieser Arbeit wird hauptsächlich der Edelmetallkatalysator Platin untersucht. Der Einfluss der Abscheidemethode des Platins auf die Morphologie, die Überspannung und die Stabilität wird in der Masterarbeit von F. Z. Tabary behandelt.

Diese Arbeit beginnt mit einer Einführung in die theoretischen Grundlagen und die verwendeten experimentellen Methoden. In Kapitel 4 wird untersucht, ob die neu optimierten Tandemsolarzellen aus Dünnschichtsilizium in der Lage sind, die Wasserspaltung selbständig zu erzielen. Hierzu werden Tandemsolarzellen mit einem Silberrückkontakt verwendet und die PEC mit ihren Bestandteilen systematisch untersucht. In den darauf folgenden Kapiteln wird die Stabilisierung der Tandemzellen mit oxidischen Pufferschichten thematisiert. TiO_2 und NiO wird als Schutzschicht in Kapiteln 5 und 6 behandelt. In einem weiteren Schritt wird der Einfluss einer ZnO -Schicht zwischen Solarzelle und Pufferschicht (Kapitel 7) untersucht. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick für weitere Untersuchungen gegeben.

2 Physikalische und chemische Grundlagen

2.1 Energiebanddiagramme der Materialklassen

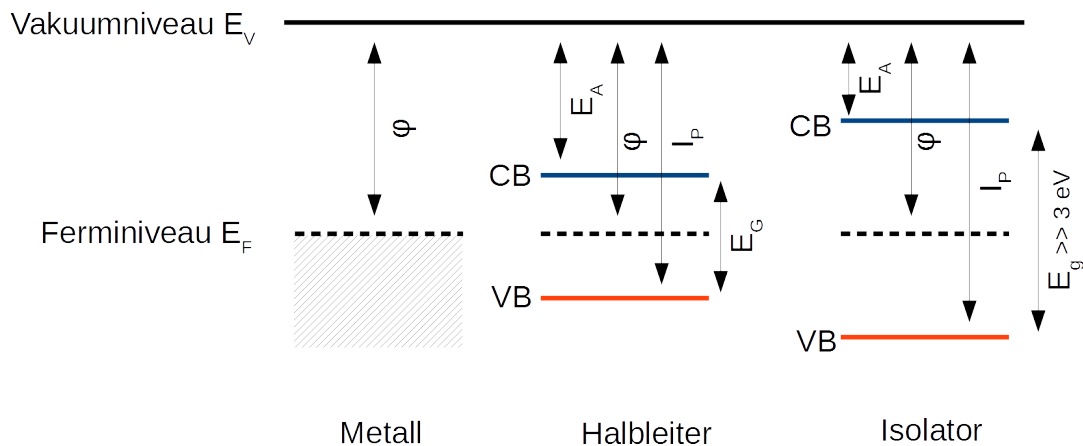


Abbildung 2.1.: Schematische Energiebanddiagramme von einem Metall, einem Halbleiter und einem Isolator.

Die Materialklassen Metall, Halbleiter und Isolator unterscheiden sich aufgrund ihrer interatomaren Bindungen deutlich in ihren elektronischen Eigenschaften. In Metallen bilden sich metallische Bindungen zwischen den einzelnen Atomen aus. Diese zeichnen sich durch eine Delokalisierung der Bindungselektronen aus. Hieraus resultiert ein teilbesetztes Band, wodurch Metalle eine hohe Ladungsträgerdichte und eine hohe Mobilität der Elektronen besitzen. Die elektrische Leitung übernehmen dabei diejenigen Elektronen, die sich im Bereich des Fermi-niveaus befinden. (Der Begriff "Fermi-niveau" wird auch als das elektrochemische Potential der Elektronen verstanden.) In einem Energiebanddiagramm (vergleiche Abbildung 2.1) wird ein Metall durch die Lage des Fermi-niveaus relativ zur Energie eines Elektrons im Vakuum beschrieben, daraus ergibt sich die Austrittsarbeit ϕ des Metalls. Bei der experimentellen Bestimmung der Austrittsarbeit müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Oberflächendipole, Rauheit und Adsorbate können zu einer Veränderung der Austrittsarbeit führen. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und virtuellem Vakuumniveau im Inneren eines Materials ist daher experimentell nicht einfach zugänglich.

Ein halbleitendes Material besitzt kovalente oder auch ionische Bindungen. Es existiert eine energetische Lücke zwischen den besetzten und den unbesetzten Zustände. Im Sinne eines Energiebanddiagramms zeigt ein Halbleiter ein vollständig besetztes Valenzband VB und ein unbesetztes Leitungsband CB, das durch die Bandlücke E_G getrennt ist. Die Lage des Fermi-niveaus innerhalb der Lücke wird durch die Anzahl und Art der Ladungsträger definiert, die durch Defekte (u. a. Dotieratomen) erzeugt werden. Im Energiebanddiagramm wird der Abstand des Valenzbandes und des Leitungsbandes relativ zum Vakuumniveau als Ionisationspotential I_P bzw. als Elektronenaffinität E_A angegeben. Die Lage des Fermi-niveaus wird analog zum Metall durch die Austrittsarbeit festgelegt. Der elektrische Transport erfolgt im

Halbleiter hauptsächlich durch Elektronen im Leitungsband oder Löcher im Valenzband. Durch optische Anregung der Elektronen über die Bandlücke aus dem Valenz- ins Leitungsband lassen sich zusätzliche Ladungsträger erzeugen (innerer photoelektrischer Effekt).

Ein Isolator kann analog zu einem Halbleiter beschrieben werden. Er besitzt jedoch eine deutlich größere Bandlücke, so dass optische Anregung, zumindest mit sichtbarem Licht, nicht möglich ist. Daneben sind die elektronischen Zustände in einem Isolator häufig lokalisiert, was zu einer sehr geringen Beweglichkeit der Ladungsträger und daher zu einem isolierenden Verhalten führt. [21]

2.2 Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien

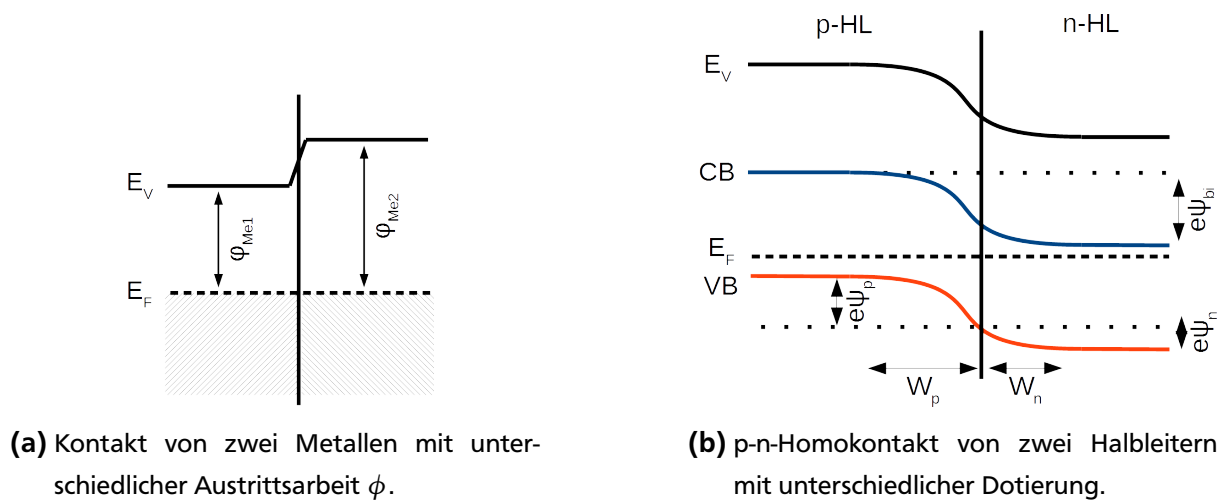


Abbildung 2.2.: Energiebanddiagramme eines Metall- und eines Halbleiterkontakts.

Werden zwei unterschiedliche Materialien in Kontakt zueinander gebracht, kommt es zum Ladungsträgertransfer über die Grenzfläche. Der Ladungsträgeraustausch wird durch das unterschiedliche elektrochemische Potential der Ladungsträger in beiden Materialien hervorgerufen. Die Elektronen mit höherer Energie bewegen sich in das Material mit dem geringeren elektrochemischen Potential. Durch die zurückbleibenden Atomrümpfe bildet sich ein Gegenfeld aus, das einen entgegen gerichteten Driftstrom erzeugt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gleichen sich Drift- und Diffusionsstrom aus und das elektrochemische Potential ist über die Grenzfläche hinweg konstant (Abbildung 2.2a).

Wie sich die Kontaktbildung auf das elektrische Transportverhalten der Grenzschicht auswirkt ist abhängig von der Art der Materialien. Ein Metall besitzt eine sehr hohe Ladungsträgerdichte, die das durch den Ladungstransfer erzeugte Gegenfeld sehr schnell bzw. nach sehr kurzer Entfernung zur Grenzfläche abschirmen kann. Die Breite dieses Feldes beträgt in Metallen lediglich den Bruchteil einer Monolage von Atomen. Ladungsträger können leicht durch diese dünne Grenzschicht tunneln und werden nur im geringen Maße behindert. Es bildet sich ein ohmscher Kontakt aus, der einen konstanten Widerstand aufweist.

Die Ladungsträgerdichte in einem Halbleiter ist deutlich geringer als im Metall. Dies führt zu einer starken Ausbreitung des elektrischen Feldes in den Halbleiter nach Kontaktbildung, die auch als Raumladungszone bezeichnet wird. Wird beispielsweise der Kontakt zweier Halbleiter betrachtet, bildet sich

an der Grenzfläche das elektrische Potential ψ_{bi} aus, das dem Unterschied der Fermi-niveaus der beiden Halbleiter vor der Kontaktbildung entspricht (die elektrischen Potentiale ψ werden hier als absolute Größen verwendet). Der Kontakt von einer p-dotierten Schicht mit der Dotierkonzentration N_A und einer n-dotierten Schicht mit der Dotierkonzentration N_D des gleichen Halbleiters ist in Abbildung 2.2b gezeigt und wird als p-n-Homokontakt bezeichnet. Bei einem solchen Kontakt lässt sich die Breite der Raumladungszone W_n im n-Halbleiter und die Breite W_p im p-Halbleiters mit Hilfe der “depletion approximation” berechnen. ϵ ist hier die Permittivität des Halbleiters und e die Elementarladung.

$$W_n = \sqrt{\frac{2\epsilon\psi_{bi}}{e} \frac{N_A}{N_D(N_A + N_D)}} \quad W_p = \sqrt{\frac{2\epsilon\psi_{bi}}{e} \frac{N_D}{N_A(N_A + N_D)}} \quad (2.1)$$

Die Breite der Raumladungszone ist demnach stark abhängig von der Dotierkonzentration im Halbleiter. Die Ausbreitung des elektrischen Feldes ist in einem Halbleiter mit geringer Ladungsträgerdichte größer als in einem hochdotierten Halbleiter. Auch die Anteile an dem Gesamtpotential ψ_n und ψ_p , die auf den jeweiligen Seiten der Grenzfläche abfallen, ist abhängig von den unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Schichten.

$$\frac{\psi_n}{\psi_p} = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{mit} \quad \psi_n + \psi_p = \psi_{bi} \quad (2.2)$$

Bei stark unterschiedlichen Ladungsträgerdichten zwischen den beiden Kontaktmaterialien dominiert die Raumladungszone in der Schicht mit niedrigerer Dotierkonzentration N . Das vereinfacht das Problem und die Beschreibung der halben Grenzfläche ist ausreichend. Hier lässt sich die Kapazität C der Raumladungszone über folgende Beziehung beschreiben.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon N} \left(\psi_{bi} - U - \frac{2kT}{q} \right) \quad (2.3)$$

Die Kapazität der Raumladungszone ist abhängig von dem angelegten Potential U . Durch Auftragung von C^{-2} gegen V , dem Mott-Shottky-Plot, kann das Flachbandpotential des Kontaktes $U_{fb} = \psi_{bi} + \frac{2kT}{q}$ aus dem x-Achsen-Abschnitt und die Ladungsträgerkonzentration der Schicht aus der Steigung der Kurve ermittelt werden. [22]

2.3 Elektrischer Transport über Grenzflächen

Im Gegensatz zu einem ohmschen Kontakt zweier Metallschichten ist bei einer Grenzfläche mit einem halbleitenden Material in der Regel die Stromdichte j nicht linear abhängig von der angelegten Spannung U . Es bildet sich ein Kontakt aus, bei dem der Strom exponentiell von der Spannung abhängt. Dieses Verhalten ist typisch für eine Diode.

$$j = j_0 \left(e^{\frac{qU}{\eta kT}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Die Art der Diode hat in erster Linie nur Einfluss auf den Vorfaktor der Diodengleichung, der Sättigungssperrstromdichte j_0 . Sie bestimmt die Größe des Stroms in Sperrrichtung der Diode. Wird zum Beispiel ein Kontakt aus einer p-dotierten und einer n-dotierten Schicht des gleichen Halbleiters betrachtet, ist der Sperrstrom durch die Diffusionslänge L und dem Diffusionskoeffizient D der Minoritätsladungsträger der jeweiligen Schichten begrenzt. Hier bezeichnen N_D und N_A die Dotierkonzentration und n_i ist die intrinsische Ladungsträgerdichte.

$$j_0 = \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} + \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} \quad (2.5)$$

Der Emissionsfaktor η variiert zwischen 1 und 2. Bei einer idealen Diode, wo der dominierende Mechanismus die Diffusion der Minoritätsladungsträger ist, liegt er bei 1 (Shockley-Gleichung). Bei Dioden, in denen der Rekombinationsstrom dominiert, liegt der Faktor bei 2. Letzteres tritt tendenziell bei Halbleitern mit großer Bandlücke und bei niedrigen Temperaturen auf. [22]

2.4 Halbleiter unter Belichtung

Wird eine Halbleiter mit Licht beschienen, so werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Die primär erzeugten Exzitonen besitzen abhängig von der Dielektrizität des Material eine gewisse Bindungsenergie. In einem anorganischen Halbleiter ist die Bindungsenergie gewöhnlich kleiner als 25 meV. Bei Raumtemperatur sind deshalb die Elektronen und Löcher quasi ungebunden.

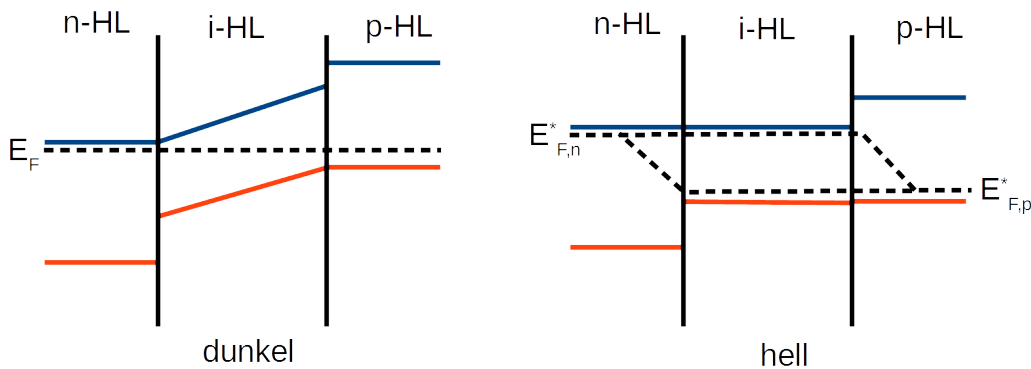


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Aufspaltung des Fermi-niveaus (im Dunkeln) in Quasifermi-niveaus unter Beleuchtung in einer p-i-n-Diode.

Durch die zusätzlich erzeugten Elektronen und Löcher, kann die Verteilung der Ladungsträger nicht mehr über das Fermi-niveau beschrieben werden, da sich der Halbleiter in einem angeregten Zustand befindet. Es bilden sich separate Quasifermi-niveaus für Elektronen $E_{F,n}^*$ und Löcher $E_{F,p}^*$ aus (siehe Abbildung 2.3). Bei einem dotierten Halbleiter ändert sich die Anzahl der Majoritätsladungsträger nur unwesentlich durch die optische Anregung. Daher ist die Lage des Quasifermi-niveaus der Majoritätsladungsträger gleich dem Fermi-niveau im Dunkeln. Die Lage des Quasifermi-niveaus der Minoritätsladungsträger ist abhängig von der Generation der Ladungsträger $G_{p/n}$, den Rekombinationsprozessen $R_{p/n}$ und dem Abfließen von Ladungsträger $j_{p/n}$ (Kontinuitätsgleichung).

$$\frac{dn_{p/n}}{dt} = G_{p/n} - R_{p/n} - \text{div } j_{p/n} = 0 \quad (2.6)$$

In Bereichen des Halbleiters, wo die Rekombination und das Abfließen der Ladungsträger dominiert, befindet sich das Quasiferminiveau näher an dem Niveau im Dunkeln. Ist hingegen die Generation der Ladungsträger dominant, spalten die Quasiferminiveaus stärker auf. Aus der Überlegung der Quasiferminiveaus lässt sich das Strom-Spannungsverhalten einer p-n-Diode unter Belichtung ermitteln. Hierzu wird angenommen, dass der Ladungsträgertransport durch die p- und die n-Schicht nicht limitierend wirkt.

$$j = j_0 \left(e^{\frac{qU}{\eta kT}} - 1 \right) - j_{photo} \quad (2.7)$$

Der Unterschied zum Verhalten im Dunkeln ist der zusätzliche in Sperrrichtung fließenden Photostrom j_{photo} , der in diesem Model unabhängig von der anliegenden Spannung an der p-n-Diode ist. [23]

2.5 Die Solarzelle

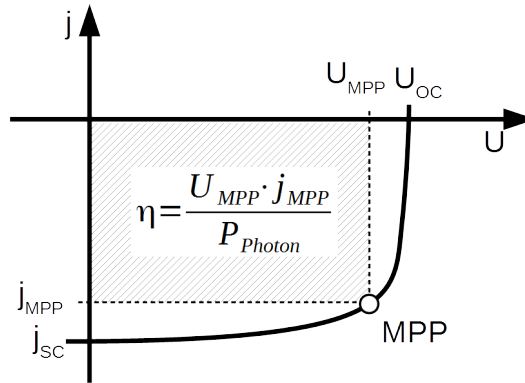


Abbildung 2.4.: Kennlinie einer Solarzelle unter Belichtung mit Angabe der typischen Kennwerte.

Eine Solarzelle wandelt die Photonen der Sonne in elektrische Energie um. Dazu muss die Solarzelle über drei funktionale Schichten verfügen. Es wird ein Absorber benötigt, in dem das Licht absorbiert wird und die Elektronen und Löcher erzeugt werden. Er ist eingeschlossen von einer selektiv elektronen- und einer selektiv löcherleitenden Schicht (Membran). In einer anorganischen Halbleitersolarzelle sind dies hoch n- und p-dotierte Halbleitermaterialien, die eine intrinsische oder schwach dotierte Absorberschicht umschließen. Eine Solarzelle erzeugt eine vom Stromfluss abhängige Photospannung, die über die Solarzellen-Kennlinie beschrieben werden kann (vergleiche Abbildung 2.4). Typische Kennwerte sind die Kurzschlussstromdichte j_{sc} , die offene Klemmenspannung U_{oc} und der Wirkungsgrad η . Letzterer wird von der Zelle am MPP bei der Spannung U_{MPP} und der Stromdichte j_{MPP} mit einer Leistungsdichte des Lichts P_{photon} erreicht.

Der maximal erreichbare Photostrom einer Solarzelle wird über die Bandlücke des Absorbermaterials bestimmt, da nur Photonen mit einer größeren Energie als die Bandlücke absorbiert werden können.

Zudem limitiert die Bandlücke die maximale elektrochemische Triebkraft bzw. die Photospannung der Zelle. Bedingt durch das solare Spektrum ergibt sich für einen Absorber eine optimale Bandlücke von 1,1 eV, wie es in der Arbeit von Shockley und Queisser beschrieben wurde. [24] Die Dicke der Absorberschicht sollte größer sein als der reziproke Absorptionskoeffizient ($d > 1/\alpha$) um das Licht vollständig zu absorbieren. Da das Licht typischerweise nur von einer Richtung in die Solarzelle eindringt, ist die Absorption weit entfernt von der Oberfläche nur gering. In einer viel dickeren Absorberschicht werden daher nur wenige zusätzliche Ladungsträger erzeugt. Der Abstand zu den Kontakten der Solarzelle erhöht sich ebenfalls und die Rekombination der Ladungsträger wird begünstigt. Eine zu große Dicke der Absorberschicht führt daher zu einer Reduzierung der Photospannung der Solarzelle. Die optimale Dicke der Absorberschicht ist stark abhängig von deren optischen (z.B. Absorptionskoeffizient) und elektrischen Eigenschaften (z.B. Mobilität der Ladungsträger).

Die selektiv leitenden Schichten, die den Absorber umschließen, müssen für die jeweilige Ladungsträgersorte eine hohe Leitfähigkeit aufweisen, um den Abfluss der Ladungsträger nicht zu behindern. Die Leitfähigkeit der anderen Ladungsträgersorte sollte möglichst gering sein und eine Absorption von Photonen in diesen Schicht sollte verhindert werden. Die p-i-n-Heterostruktur in Abbildung 2.3 wäre daher die ideale Bauweise einer anorganischen Solarzelle. Es zeigt sich allerdings, dass defektfreie Hetero-Grenzflächen nur schwer zu realisieren sind. Defekte können zum Beispiel leicht durch Gitterfehlanspassungen der unterschiedlichen Materialien entstehen. Eine erhöhte Defektdichte im Bereich der Bandlücke des Absorbers führt zu einer schnellen Rekombination der Ladungsträger und resultiert in reduzierter Photospannung und Photostrom der Solarzelle. Eine Solarzelle mit einem Homo-Kontakt hat diese Probleme nicht. Hierzu wird jedoch ein halbleitendes Material benötigt, das sich sowohl stark n- als auch stark p-dotieren lässt. Damit beschränkt sich die Auswahl auf nur wenige Materialsysteme. [23]

2.6 Die amorphe Si p-i-n-Diode

Dünnschicht-Solarzellen aus Silizium bestehen aus amorphen, nano- oder mikrokristallinen Schichten. Sie werden durch chemische Gasphasenabscheidung, bei einer im Vergleich zum Schmelzpunkt, sehr niedrigen Temperatur abgeschieden. Durch die geringe Kristallinität besitzen diese Schichten eine hohe Defektdichte, die sie für einen Einsatz als photovoltaisches Material unbrauchbar machen würde. Um dies zu verhindern wird Wasserstoff in die Schichten eingebaut, das die "dangling bonds" von unterkoordinierten Siliziumatomen absättigt und die Defektdichte in der Bandlücke deutlich herabsetzt. Diese a-Si:H oder $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten besitzen für gewöhnlich einen Wasserstoffanteil von bis zu 20 %. Der Einbau von Wasserstoff führt zudem zu einer Vergrößerung des mittleren Bindungsabstands der Siliziumatome und die Bandlücke wird somit erhöht. Das Absorptionsverhalten der Siliziumschichten lässt sich daher durch die Depositionsparameter einstellen.

Aufgrund der nur kurzreichweitigen Ordnung besitzen die Siliziumatome unterschiedliche Bindungslängen und Bindungswinkel. Das führt dazu, dass sich keine klaren Bandkanten ausbilden. Das Valenzband und Leitungsband schmiert in die Bandlücke aus. Es bilden sich die stark lokalisierten "tail states" aus, in denen sich die Ladungsträger nur durch "hopping"-Prozesse bewegen können. Die Grenze zwischen den lokalisierten "tail states" und den nicht-lokalisierten "extended states" wird durch die Beweg-

lichkeitskante begrenzt. Der amorphe Halbleiter hat demnach keine Bandlücke im ursprünglichen Sinn, da auch zwischen den Bändern eine signifikante Zustandsdichte vorhanden ist. Dies hat zur Folge, dass eine optische Bestimmung dieser Quasi-Bandlücke mit Hilfe des Tauc-Plots nicht immer zweifelsfrei erfolgen kann, wenn die Anregung von “tail states” in die “extended states” einen deutlichen Beitrag zum Absorptionsverhalten gibt. [25] Dieses Problem wird häufig umgangen, indem die optische Bandlücke E_{04} verwendet wird. Bei der Energie von E_{04} absorbiert der Halbleiter Photonen mit einem Absorptionskoeffizient von $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. E_{04} ist daher die Energie, ab dem der Halbleiter effektiv Licht in einer dünnen Schicht ($d \approx 1/\alpha = 1 \text{ } \mu\text{m}$) absorbieren kann. Generell besitzen amorphe Silizium-Schichten ein hohes Absorptionsvermögen, das vergleichbar mit einem direkten Halbleiter ist. Deshalb können sie als Absorberschicht in Dünnschicht-Solarzellen verwendet werden.

Aufgrund der schlechten elektronischen Transporteigenschaft von Dünnschichtsilizium hat sich ein spezieller Aufbau der Solarzelle durchgesetzt. Ladungsträger, die in den amorphen Halbleiter wandern, können durch die “tail states” eingefangen werden und besitzen daher nur eine geringe Beweglichkeit. Dies reduziert erheblich die Diffusionslänge der photogenerierten Ladungsträger und damit den erreichbaren Photostrom. Um diesen Effekt zu verringern werden p-i-n-Dioden mit einer intrinsischen Absorberschicht verwendet. Durch das große elektrische Feld in der intrinsischen Schicht wird ein Driftstrom der durch Licht erzeugten Ladungsträger hervorgerufen. Der erzeugte Photostrom ist damit nicht mehr unabhängig von der angelegten Spannung, wie es bei der p-n-Diode der Fall ist (vergleiche 2.7).

$$j = j_{pin} - j_{photo} \quad (2.8)$$

$$j_{pin} = \frac{en_i d_i}{\tau} (e^{eU/2kT} - 1) \quad (2.9)$$

$$j_{photo} = j_{sat} \left(\frac{U_L - U}{U_{pin}} \right) (1 - e^{-U_{pin}/(U_L - U)}) \quad \text{mit} \quad U_{pin} = \frac{d_i^2}{\mu\tau} \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet n_i die Ladungsträgerkonzentration in der intrinsischen Schicht, d_i die Dicke der i-Schicht und τ die Lebensdauer der Ladungsträger. U_L ist die Leerlauf bzw. die offene Klemmspannung der Diode, μ ist die Beweglichkeit der Ladungsträger und j_{sat} ist die Sättigungsphotostromdichte.

Um die unvorteilhaften Transporteigenschaften des Dünnschichtsiliziums zu kompensieren wird versucht, möglichst dünne Absorberschichten zu verwenden. Um dennoch eine große Anzahl der Photonen nutzen zu können, nimmt das Thema Lichteinkopplung einen hohen Stellenwert in der Siliziumdünnschichttechnologie (Strukturierung, reflektierender Rückkontakt) ein. Zudem wird durch Stapelung mehrerer Zellen die gesamte Absorption der Solarzelle erhöht, ohne die Dicke der einzelnen Absorberschichten zu vergrößern. Dies hat auch den Vorteil das prinzipiell die unterschiedlichen energetischen Anteile im Sonnenspektrum effektiver genutzt werden können. [26, 27, 28]

2.7 Die elektrochemische Zelle und das thermodynamische Potential

Eine chemische Reaktion kann für gewöhnlich in eine Reduktions- und eine Oxidationsreaktion unterteilt werden, die mit einem Elektronentransfer verbunden sind. In einer elektrochemischen Zelle werden die

anodische (Oxidation) und die kathodische (Reduktion) Teilreaktion von einander in zwei Halbzellen getrennt. Die Untersuchung einer Halbzelle geschieht experimentell durch die Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung (Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode). Die Elektrode der zu betrachteten Halbzelle wird Arbeitselektrode genannt. Die Potentialmessung der Arbeitselektrode erfolgt stromlos über eine Referenzelektrode, die ein definiertes Potential im Elektrolyten besitzt. Das Potential der Arbeitselektrode wird über einen Potentiostaten gemessen und eingestellt, indem der Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode geregelt wird.

Das Elektrodenpotential einer Teilreaktion ϵ wird konventionell als Reduktionsreaktion dargestellt und relativ zum Redoxpotential ($\epsilon(H^+/H_2) \equiv 0 \text{ V}$) von Wasserstoff angegeben. Aus den Elektrodenpotentialen von zwei Teilreaktionen ergibt sich die Potentialdifferenz E zwischen den beiden Elektroden $E = \epsilon_R - \epsilon_L$. Die Potentialdifferenz der Zelle hängt über $\Delta_r G = -zFE$ mit der freien Enthalpie der Reaktion zusammen.

Die Standardelektrodenpotentiale ϵ° von verschiedensten Halbzellenreaktionen sind als elektrochemische Spannungsreihe in der Literatur zu finden und gelten für Standardbedingungen ($T=298,15 \text{ K}$; $p=1 \text{ bar}$; $a_{ox} = a_{red}=1$). Weichen die Aktivitäten der oxidierten Spezies a_{ox} oder der reduzierten Spezies a_{red} von den Standardbedingungen ab, lässt sich dies mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berücksichtigen. Hier bezeichnet R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Faraday-Konstante und z die Anzahl an übertragenen Elektronen.

$$\epsilon = \epsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.11)$$

Wird zum Beispiel die Wasserstoffentwicklung (HER: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) an einer Metallelektrode betrachtet, sind die Aktivitäten der Protonen und des Wasserstoffpartialdrucks zu beachten. Da es während der Erzeugung von Wasserstoff zu Blasenbildung an der Elektrodenoberfläche kommt, ist der Wasserstoffpartialdruck an der Elektrode ungefähr gleich dem Umgebungsdruck und somit typischerweise 1 bar. Die Aktivität der Protonen ist durch den pH-Wert der Lösung gegeben. [29] Er verschiebt das Elektrodenpotential um 59 mV pro pH zu kathodischen Potentialen. Bei der Sauerstoffentwicklung (OER: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) können die gleichen Überlegungen angestellt werden. Die OER verschiebt daher in gleichem Maße mit dem pH wie die HER. Die thermodynamische Potentialdifferenz der Wasserelektrolyse beträgt $E = 1,23 \text{ V}$ bei Standardtemperatur und -druck. Wenn die Umgebungstemperatur von Standardbedingungen abweicht, schlägt sich das wie folgt auf das thermodynamische Potential nieder:

$$E_T = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} T + 9,523 \cdot 10^{-5} T \ln T + 9,84 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (2.12)$$

Bei einer leicht erhöhten Temperatur von zum Beispiel 358 K (80 °C) sinkt das Potential auf 1,18 V. Eine Druckänderung hat ebenfalls Auswirkungen auf das thermodynamische Potential:

$$E_{T,p} = E_T + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(p - p_w)^{1,5}}{p_w/p_w^0} \right) \quad (2.13)$$

Die Erhöhung des Drucks um eine Dekade ergibt einen Anstieg des Potential um ungefähr 43 mV. Hier bezeichnet p_w den Partialdruck des Wassers über dem Elektrolyt und p_w^0 den Partialdruck über reinem Wasser. [5]

2.8 Kinetik einer elektrochemischen Reaktion

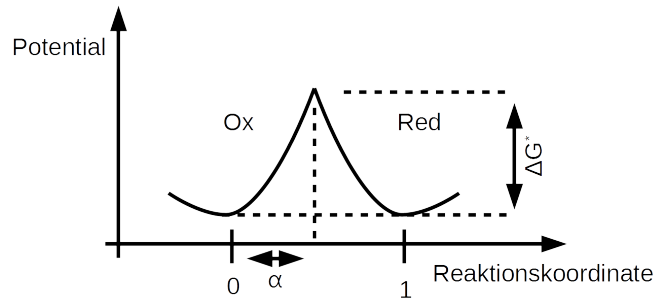


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Reaktion von Ox zu Red über einen Zwischenzustand mit der Aktivierungsenergie ΔG^*

Die Kinetik einer elektrochemischen Reaktion kann über die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Hierzu wird der Übertritt eines Elektrons zwischen einer inerten Elektrode und einem Redoxsystem an der Oberfläche für eine einfache Reaktion $Ox + e \rightleftharpoons Red$ betrachtet. Der Ladungstransfer erfolgt über einen Zwischenzustand, der eine gewisse Aktivierungsenergie ΔG^* benötigt (siehe Abbildung 2.5). Die Beschreibung erfolgt ausgehend vom Gleichgewichtszustand des Redoxsystems an der Elektrode ($\Rightarrow \Delta_R G = 0$).

$$j = j_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right) \right) \quad (2.14)$$

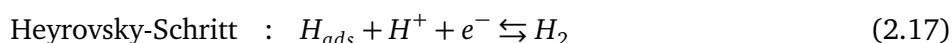
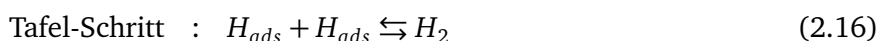
Die resultierende Stromdichte j ist eine Überlagerung der Hin- und Rückreaktion zwischen der oxidierten Spezies Ox und der reduzierten Spezies Red . Die Aktivierungsenergie und die Aktivitäten der Reaktionsedukte bestimmen die Austauschstromdichte j_0 . Sie gibt die Geschwindigkeit des Ladungstransfers im Gleichgewicht wieder und ist daher ein Maß für die katalytische Aktivität einer Elektrode.

Da die Reaktion in einem Redoxsystem mit einem Ladungstransfer verbunden ist, kann die Energiebarriere über ein angelegtes Potential beeinflusst werden. Das Potential wird relativ zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand, dem Redoxpotential, in Form einer Überspannung η angegeben. Abhängig von der Position des Zustandes zwischen Anfangs- und Endzustand ist der Einfluss des Potentials mehr oder weniger stark. Die Position wird über den Durchtrittsfaktor α wiedergegeben und liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,3 und 0,7.

Die Oxidations- und die Reduktionsreaktion des Redoxpaares ist abhängig von der Konzentration der Reaktionsedukte vor der Elektrode. Während einer Reaktion kann die Anzahl der Edukte in der Nähe der Elektrode abnehmen, falls der Transport aus dem Elektrolyten nicht ausreichend hoch ist. Der Rücktransport der Reaktionspartner aus dem Inneren des Elektrolyten erfolgt durch Migration und Diffusion der Ionen. Die Migrationsbewegung wird durch das elektrische Feld zwischen den Elektroden hervorgerufen

und die Bewegungsrichtung ist abhängig von der Polarisierung und Ladung der Ionenspezies. Die Diffusionsbewegung wird durch Konzentrationsgradienten ausgelöst und wird nicht durch die Überspannung beeinflusst. Wenn der Diffusionsstrom die Reaktion limitiert, kommt es trotz steigender Überspannung zu einer Sättigung im Strom. Dieser Effekt kann auch in Form einer Diffusionsüberspannung beschrieben werden und ist unter anderem von der Beweglichkeit der Ionen und der Dicke der Verarmungszone abhängig. [30, 31]

Das Butler-Volmer-Modell lässt sich für die Wasserspaltung nur eingeschränkt verwenden, da die Reaktionen über mehrere Zwischenschritte abläuft. Wirkt jedoch ein Ladungstransferschritt für die Gesamtreaktion limitierend, so lässt sich das Modell dennoch anwenden, um Kenngrößen der HER oder OER an verschiedenen Elektroden zu definieren. Exemplarisch sind hier die mechanistischen Schritte der Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung an einer inerten Elektrode dargestellt:



Der Weg von zwei Protonen zum Wasserstoffmolekül kann zum einen über zwei Volmer- und einen Tafel-Schritt beschrieben werden (Volmer-Tafel-Mechanismus). Zum anderen kann die Reaktion über einen Volmer- und einen Heyrovsky-Schritt ablaufen (Volmer-Heyrovsky-Mechanismus). Abhängig von den Aktivierungsenergien der drei Zwischenschritte wird der Großteil der Reaktion entweder über den Volmer-Tafel- oder den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ablaufen. Es ist anzumerken, dass der Tafel-Schritt nur in geringem Maße von der Überspannung profitieren kann, da bei ihm kein Ladungstransfer stattfindet. Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus wird daher bei großen Überspannungen dominieren. [32]

2.9 Anforderungen an Stabilität bei der Wasserelektrolyse

Wasserspaltung lässt sich zwar auch mit reinem Wasser durchführen. Es besitzt jedoch einen sehr hohen elektrischen Widerstand ($> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$). [33] Die Leitfähigkeit wird deshalb bei der Elektrolyse durch Zugabe von Leitsalzen, Säuren oder Basen erhöht. Eine Verschiebung des pH-Wertes in den sauren oder alkalischen Bereich ist ebenfalls wünschenswert, da es die Konzentration der an der Elektrolyse beteiligten Ionen erhöht.

Während der Wasserspaltung herrschen an der Kathode und Anode zudem sehr stark reduktive bzw. sehr stark oxidative Bedingungen. Es muss daher sichergestellt werden, dass sich weder die Bestandteile des Elektrolyten noch die Elektrode bei der Reaktion zersetzen. Bromwasserstoffsäure mit einem pH von < 3 ist zum Beispiel nicht für die Wasserspaltung geeignet, da die Bromgasentwicklung vor der Sauerstoffentwicklung thermodynamisch bevorzugt ist.

Bei der Wasserelektrolyse liegt das elektrochemische Potential an der Kathode etwas unterhalb des Wasserstoff-Redoxpaares und an der Anode herrscht ein Potential, das etwas höher liegt als das des

Sauerstoff-Redoxpaares. Die Elektroden müssen unter den gegebenen Bedingungen elektrochemisch stabil sein. Die Stabilität des Elektrodenmaterials kann mit Hilfe von Potential-pH-Diagrammen bzw. von Pourbaix-Diagrammen ermittelt werden. Es muss nicht zwingend das Elektrodenmaterial an der Oberfläche stabil sein. Es ist ausreichend wenn sich eine stabile Passivschicht ausbilden kann, die die Elektrode vor weiterer Auflösung schützt und dabei die Wasserspaltungsreaktion nicht behindert.

Pourbaix-Diagramme werden in der Regel berechnet, indem aus allen bekannten elektrochemischen Reaktionen des Elektrodenmaterials mit Wasser oder weiteren Bestandteilen des Elektrolyts Stabilitätsbereiche ermittelt werden. Die chemischen Spezies der Elektrode befindet sich mit den gelösten Spezies im Elektrolyten im Gleichgewicht. Der Rechnung liegt daher eine bestimmte Aktivität der gelösten Elektroden-Spezies zu Grunde, die bei der Interpretation der Stabilitätsbereiche beachtet werden muss. Die Aktivität des Auflösungsproduktes der Elektrode (in der Regel ein Oxid) ist jedoch häufig durch seine Löslichkeit limitiert. Löst sich das Reaktionsprodukt nur sehr bedingt in Wasser gilt das Material als stabil. Werden dünne Schutzschichten betrachtet, die sich nicht aus dem Vollmaterial der Elektrode regenerieren können, ist ihre Löslichkeit ein entscheidendes Kriterium für die Langzeitstabilität dieser Schichten. [31]

2.10 Wasserspaltung mit nicht-inerten Elektroden

Wird eine Elektrode betrachtet, die nicht inert ist, treten neben der HER und der OER auch Reaktionen mit dem Elektrodenmaterial auf. Nicht-inert in Hinblick auf die Wasserspaltung heißt, dass sich im Bereich zwischen HER (0 V vs. RHE - Überspannung) und OER (1.23 V vs. RHE + Überspannung) ein Redox-Paar der Elektrode befindet. Die Nebenreaktionen können die Wasserspaltung überlagern, was eine Interpretation der elektrochemischen Messungen erschwert. Wie die Reaktion der Elektrode Einfluss auf das Strom-Spannungsverhalten nimmt, ist stark abhängig von der jeweiligen Reaktion.

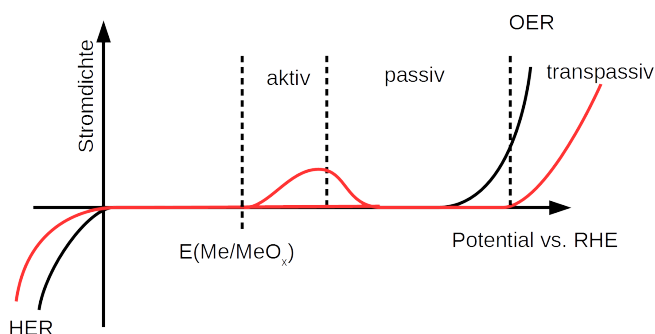


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Messung einer inerten Elektrode (schwarz) und einer oxidierbaren Elektrode mit stabiler Passivschicht (rot).

Wird zum Beispiel eine Metallelektrode betrachtet, die im besagten Bereich (bei $E(\text{Me}/\text{MeO}_x)$) oxidiert werden kann, ist das Verhalten abhängig von den Transporteigenschaften in der Metalloxidschicht und ihrer Löslichkeit. Ist die Löslichkeit gering und der Transport von den Reaktionspartnern in der Schicht (Sauerstoffionen oder Hydroxylionen) sehr langsam, kann sich eine Passivoxidschicht ausbilden, die die Elektrode vor weiterer Korrosion schützt (siehe Abbildung 2.6). Das führt zur typischen

“Passivierungskurve” mit den Bereichen der aktiven Auflösung, Passivität und Transpassivität. Im Bereich der Passivität ist die Oxidationsreaktion der Metallelektrode stark gehemmt und ihr Beitrag zum Gesamtstrom ist gering.

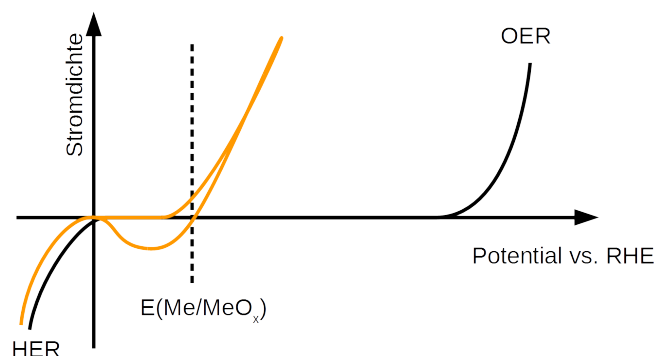


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Messung einer inerten Elektrode (schwarz) und einer oxidierbaren Elektrode ohne Passivschicht (orange).

Kommt es nicht zur Passivierung der Elektrode, da das Reaktionsprodukt der Korrosion löslich in Wasser ist, steigt der Korrosionsstrom bei höheren Überspannungen weiter an (siehe Abbildung 2.7). Die Konzentration des Korrosionsproduktes erhöht sich an der Elektrode. Bei Rückkehr zu einem elektrochemischen Potential im Stabilitätsbereich der Elektrode kann es zur Rückreaktion der Korrosionsprodukte kommen. Reversibel ist der Prozess jedoch im Allgemeinen nicht, da in der Zwischenzeit die Produkte der Korrosionsreaktion von der Elektrode abtransportiert wurden. Dies äußert sich in einem schnellen zeitlichen Abfall des Stroms. Diese Betrachtung trifft nicht nur auf Metallelektroden zu, sondern kann theoretisch auch für oxidische Elektroden angewandt werden, deren Korrosionsreaktion eine reduktive Auflösung ist. [34]

2.11 Der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Eine Metallelektrode besitzt eine sehr hohe Leitfähigkeit in Folge der hohen Ladungsträgerdichte. Der limitierende Faktor beim Ladungstransfer in den Elektrolyt ist die chemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche. Bei einer metallischen Elektrode fällt die angelegte Überspannung deshalb größtenteils über die Helmholtzschicht ab.

Bei einem Halbleiter ist die Ladungsträgerkonzentration deutlich geringer. Er besitzt zudem zwei unterschiedliche Ladungsträgersorten, die sich energetisch aufgrund der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband unterscheiden. Die hoch-energetischen Elektronen können daher häufig nur Reduktionsreaktionen an der Elektrode ausführen, wo hingegen die niedrig-energetischen Löcher nur bei Oxidationsreaktionen den Übertritt in das Redoxpaar durchführen. Bei einem dotierter Halbleiter kann somit nur entweder eine Oxidation (p-Typ) oder eine Reduktion (n-Typ) ablaufen. Die andere Reaktion ist aufgrund der geringen Minoritätsladungsträgerdichte stark gehemmt.

Wie bei einer Metallelektrode kommt es beim Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt zu einem Ladungstransfer und einer Ausbildung einer Helmholtzschicht. Ein Ladungstransfer vom Halbleiter in den Elektrolyten hat wie an einer Halbleiter-Festkörpergrenzfläche zur Folge, dass sich eine Raumla-

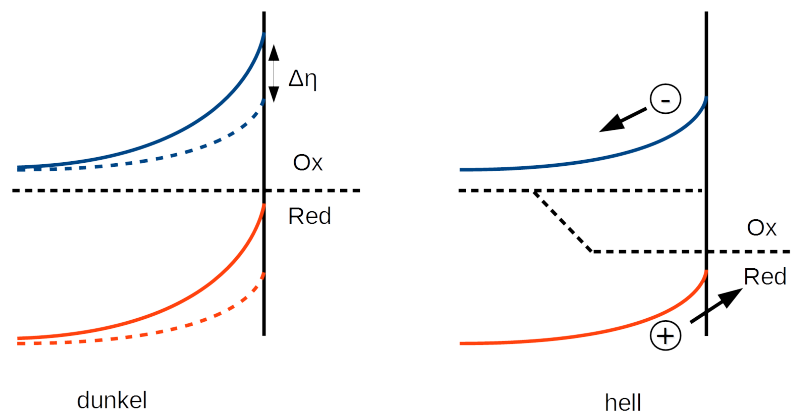


Abbildung 2.8.: Einfluss einer elektrochemischen Überspannung $\Delta\eta$ auf eine Halbleiterelektrode. Das Potential fällt hier nicht wie bei einer Metallelektrode in der Helmholtzschicht ab, sondern verändert die Bandverbiegung in der Halbleiterelektrode (links). Aufspaltung der Quasiferminiveaus an einer Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche unter Belichtung (rechts).

dungszone ausbildet (siehe Abbildung 2.8). Bei niedrig bis mittel dotierten Halbleitern ist die Kapazität der Raumladungszone kleiner als die Kapazität der Helmholtzschicht. Damit fällt das elektrische Feld bei Anlegen einer Überspannung hauptsächlich in der Raumladungszone ab und beeinflusst über die Bandverbiegung die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche der Halbleiterelektrode.

Eine ideale Halbleiterelektrode lässt sich dennoch abschnittsweise über die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben. Da der Strom durch die Grenzfläche im Bereich des Flachbandpotentials abhängig von der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche ist, folgt ein Butler-Volmer-Verhalten mit einem Durchtrittsfaktor von $\alpha = 1$. Bei Potentialen, bei denen es zur einer Akkumulation von Majoritätsladungsträgern kommt, entspricht das Verhalten dem einer Metallelektrode mit $\alpha \approx 0,5$. Da jedoch Halbleiter häufig zusätzliche Oberflächenzustände besitzen, über die der Ladungstransfer ablaufen kann, und Halbleiter häufig korrosionsanfällig sind wird dieses Verhalten nur selten beobachtet.

Unter Lichteinfall verhält sich der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt ähnlich zu einem Halbleiterkontakt im Festkörper. Es kommt zur Erhöhung der Konzentration an Minoritätsladungsträgern und zum Aufspalten der Quasiferminiveaus. Makroskopisch ist dies in einem Photostrom in Sperrrichtung der Diode messbar. Es kommt zu einer Potentialverschiebung der Redox-Spezies durch eine Photospannung, falls die Rekombinationsrate an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche nicht deutlich größer ist als die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts in das Redoxpaar. [30, 35]

2.12 Photo(elektro)chemische Wasserspaltung

Die Idee der photoelektrochemischen Wasserspaltung ist die Entwicklung einer kostengünstigen Alternative zum System Solarzelle und Elektrolyseur. Ein System zur photoelektrochemischen Wasserspaltung kombiniert ein photoaktives Material, das die nötige Triebkraft für die Wasserspaltung generiert, und katalytisch aktive Materialien für die HER und für die OER. Es werden in der Literatur verschiedene Ansätze diskutiert, die sich aufgrund ihres Aufbaus in unterschiedliche Kategorien einteilen lassen.

Hierzu kann die Größenskala des Systems, auf der die mechanistischen Schritte der Lichtabsorption, des Ladungsträgertransport und der chemischen Reaktion ablaufen, genutzt werden. [36, 37]

Die in diesem Sinne kleinsten Systeme sind die partikulären Materialien. Sie sind konzeptionell angelehnt an die homogene Katalyse, bei der der photoaktive Katalysator fein dispergiert im Elektrolyten verteilt ist. Sie bestehen aus photoaktiven Partikeln, die punktuell mit Katalysatoren für die HER und die OER bedeckt sind. Unter Licht sollen diese Systeme Wasserstoff und Sauerstoff im gleichen Reaktionsraum erzeugen. Ein Problem ist hierbei die konkurrierende Rückreaktion zu Wasser. Es wurde jedoch gezeigt, dass solche System in der Lage sind, Wasser zu spalten. [38, 39, 40]

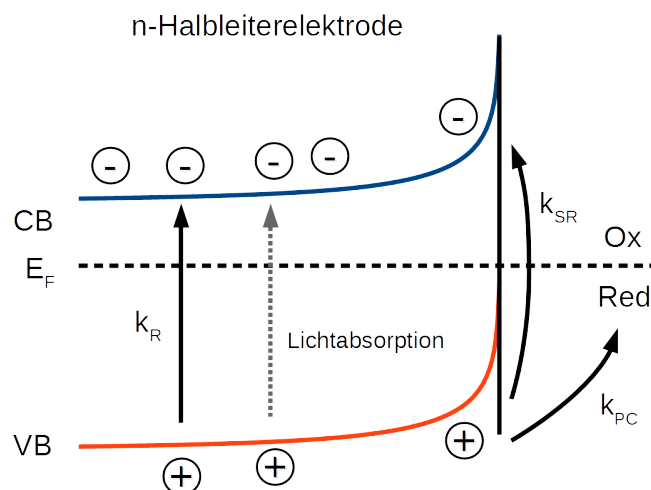


Abbildung 2.9.: Transportwege von lichtinduzierten Löchern an einer n-Typ-Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Um eine große elektrochemische Triebkraft an der Grenzfläche zu erzeugen, muss der Lochtransport in das Redoxpaar k_{PC} schnell und die Rekombination der Ladungsträger im Inneren des Halbleiters k_R und an seiner Grenzfläche zum Elektrolyten k_{SR} langsam sein.

In den anderen Ansätze wird die Oxidations- und die Reduktionsreaktion in einer elektrochemischen Zellen voneinander getrennt. Dadurch kann der Wasserstoff getrennt vom Sauerstoff gesammelt werden und es kommt nicht zur Rückreaktion zu Wasser. Die Lichtabsorption erfolgt in Halbleiterelektroden, die an der Grenzfläche zum Elektrolyten eine Photospannung generieren. Die Verwendung des Halbleiter/Elektrolyt-Kontakts für die Wasserelektrolyse stellt jedoch aufgrund der hohen notwendigen Spannung eine große Herausforderung dar. Eine schnelle Rekombination von lichtinduzierten Elektronen bzw. Löcher im Inneren oder an der Oberfläche des Halbleiters verringert die Photospannung, die an einer solchen Grenzfläche erzeugt werden kann (Abbildung 2.9). Durch gezielte Vorbehandlung und Terminierung kann die Rekombination der Ladungsträger an der Halbleiteroberflächen verhindert werden. Ein schneller Ladungsträgerübertritt vom Halbleiter in den Elektrolyten kann ebenfalls die Rekombination reduzieren. Dies kann durch das Aufbringen von Katalysatoren oder die gezielte Auswahl des Redoxsystems im Elektrolyten ermöglicht werden. Halbleiterelektroden, die eine ähnlich hohe Leistung wie Festkörperkontakte erzielen, konnten jedoch nur in wasserfreien Elektrolyten realisiert werden. [41] In Kontakt zu Wasser oxidieren die typischen Halbleitermaterialien und bilden defektreiche Oxidschichten auf der Oberfläche. Aufgrund dieser Korrosionsproblematik werden verstärkt oxidische Halbleiter

wie Eisenoxid, Wolframoxid und Wismutvanadat untersucht. [42, 43, 44] Es wird auch versucht die korrosionsanfälligen Halbleiterelektroden mit Hilfe von Katalysator- und Pufferschichten zu stabilisieren. [45, 46]

Die Pufferschicht kann noch einen weiteren Zweck erfüllen, indem sie die Ladungsträgerseparation im Halbleiter unterstützt. Wenn jedoch der Elektrolyt auf das Kontaktverhalten des Halbleiters und damit auf die Ladungsträgerseparation keinen Einfluss hat, wird das System als “buried-junction” bezeichnet. [47] Die Verwendung von Siliziumelektroden mit p/n-Homokontakt wird zum Beispiel auch in diese Kategorie eingeordnet. [48, 49]

Wird die chemische Reaktion im Elektrolyt noch weiter vom photoaktiven Bereich entkoppelt, so dass auch ein Kabel eingesetzt werden kann, um die Bereiche zu verbinden, kann das System eigentlich nicht mehr als photoelektrochemische Zelle bezeichnet werden. [18, 50] In Arbeiten über lichtinduzierte Wasserspaltung werden jedoch häufig zusätzliche Einzel- oder Tandemsolarzellen mit den photoelektrochemischen Zellen in Verbindung gebracht, um die nötige Triebkraft bereitzustellen. [16, 51] Eine klare Abtrennung der photoelektrochemischen Zellen ist daher erschwert und es werden auch andere Begriffe wie zum Beispiel “Photoelektrolyse” oder “photosynthetische Wasserspaltung” verwendet um diese Systeme zu beschreiben.

Die Angabe der Effizienz η einer Photoelektrochemische Zelle (PEC) zur Wasserspaltung kann auf direktem Weg über die Menge an erzeugtem Wasserstoff pro Zeit in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtleistung P stattfinden. Da die Messung der Wasserstoffmenge experimentell aufwendig ist, erfolgt die Angabe der Effizienz häufig über den Strom I , der durch die PEC fließt. Bei einer faradayischen Effizienz der Wasserspaltung von 100 % wird der Stromfluss nicht durch Nebenreaktionen oder Leckströme überlagert sondern kann ausschließlich der Wasserstoffproduktion zugeordnet werden. Die gewonnene chemischen Energie ist dann die Multiplikation des Stroms mit dem Elektrodenpotential der Wasserelektrolyse, minus einer zusätzlichen Vorspannung U_{bias} .

$$\eta = \frac{I \cdot (1,23 \text{ V} - U_{bias})}{P} \quad (2.18)$$

Diese Angabe kann jedoch nur in einer 2-Elektroden-Anordnung gemacht werden. Wenn eine 3-Elektroden-Anordnung verwendet wird, kann nur behelfsmäßig eine Effizienz definiert werden. Sie bezieht sich auf die zusätzliche elektrische Leistung, die relativ zum elektrochemischen Potential des betrachteten Redoxpaares E_{redox} gewonnen werden kann. Die Angabe erfolgt hier über den Strom I und das eingestellte Potential E im 3-Elektroden-Aufbau.

$$\eta = \frac{I \cdot (E - E_{redox})}{P} \quad (2.19)$$

2.13 Banddiagramm einer photoelektrochemischen Zelle

Eine photoelektrochemische Zelle lässt sich wie eine Solarzelle anhand eines Banddiagramms beschreiben. Dies wird im Folgenden mit einer Tandemsolarzellen-Elektrode mit “buried-junction” diskutiert, die auf der Wasserstoffseite als Photokathode eingesetzt wird.

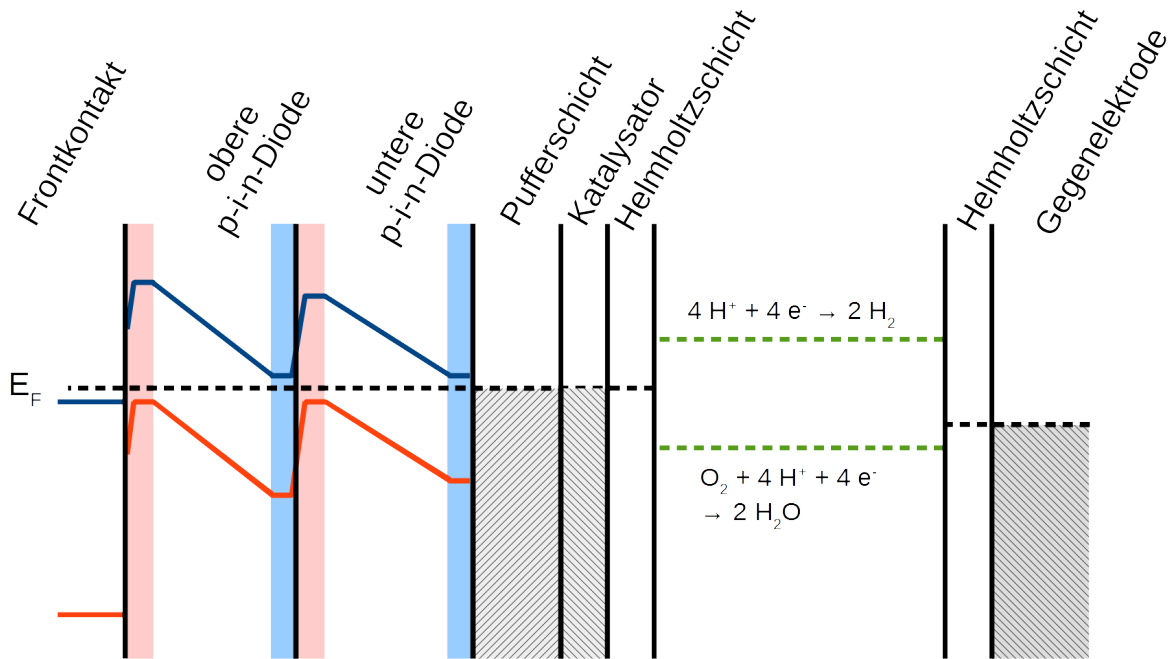


Abbildung 2.10.: Banddiagramm einer PEC im Dunkeln und mit offenen Kontakten zwischen beiden Elektroden.

In Abbildung 2.10 ist zunächst das Banddiagramm im Dunkeln dargestellt. Beide Elektroden sind hier nicht miteinander verbunden. Die Solarzelle besteht aus einem Tandem aus einer p-i-n-Diode mit großer Bandlücke und einer Diode mit kleinerer Bandlücke. Es wird vereinfacht angenommen, dass die Dioden aufgrund der hochdotierten p- und n-Schicht einen ohmschen Kontakt zu den benachbarten Schichten (Frontkontakt, andere Dioden und Rückkontakt) ausbilden. Der Frontkontakt ist ein transparent leitfähiges Oxid und verhält sich wie ein Metall. Der Rückkontakt ist hier als Metall dargestellt, das neben dem elektrischen Kontakt auch die Schutzschicht für die Halbleiterstruktur darstellt. Darauf ist ein metallischer Katalysator aufgebracht, der ebenfalls ein ohmschen Kontakt zur Pufferschicht bildet.

Der Katalysator befindet sich in Kontakt zum Elektrolyten, der im einfachsten Fall nur das Wasserstoff- ($4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2$) und das Sauerstoffredoxpaar ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$) enthält. Das Fermi-niveau im Katalysatormaterial wird sich im Gleichgewicht mit diesen beiden Reaktionen (oder den zugehörigen Zwischenschritten) befinden und liegt daher zwischen diesen Redoxpaaren. Die Gegenelektrode zur Tandemzelle ist hier eine metallische Elektrode, deren Fermi-niveau ebenfalls zwischen den beiden Redoxpaaren des Elektrolyten liegt. Da jedoch die Tandemzelle und die Gegenelektrode nicht leitend miteinander verbunden sind, ist das Fermi-niveau nicht zwingend auf der gleichen Höhe. Im Elektrolyt ist das elektrochemische Potential der Ionenspezies eingezeichnet, das sich in diesem Beispiel auf die Protonen bezieht. Diese sind sowohl die Edukte und Produkte der chemischen Reaktion als auch die Ionenspezies, die die Ladung zwischen den Elektroden transportiert.

Unter Belichtung mit Sonnenlicht ändert sich das Banddiagramm in einen quasi-stationären Zustand (siehe Abbildung 2.11). Hier sind die beiden Elektroden immer noch nicht miteinander verbunden. Das Licht tritt durch das Glassubstrat in die Solarzelle ein. Die obere Zelle absorbiert den blauen Anteil des Lichts und der langwellige Anteil wird durch die zweite Zelle absorbiert. Dadurch kommt es zur

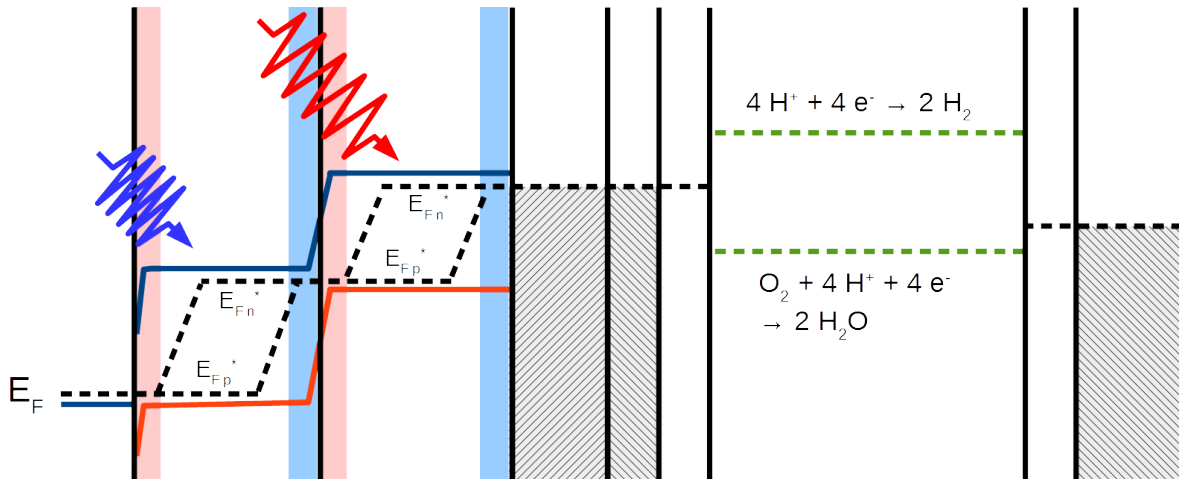


Abbildung 2.11.: Banddiagramm einer PEC unter Licht und mit offenen Kontakten zwischen beiden Elektroden.

Anregung von Elektronen und Lochpaaren in den beiden Dioden. Die Quasi-Ferminiveaus für Elektronen und Löcher spalten auf und es kommt zur Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen Front- und Rückkontakt der Solarzelle. Die Aufspaltung der oberen Zelle ist aufgrund der größeren Bandlücke etwas weiter als bei der unteren Bandlücke. Der Frontkontakt, die Pufferschicht und der Katalysator zeigen keinen Photoeffekt (große Bandlücke bzw. Metall) und werden daher durch das Licht nicht beeinflusst. Keine Veränderung ist auch für die Katalysator/Elektrolyt-Grenzfläche zu erwarten. Da es in dieser Situation zu keinem Netto-Strom an Ladungsträgern kommt, verändert sich das Ferminiveau bezogen auf die Redoxpaare nicht.

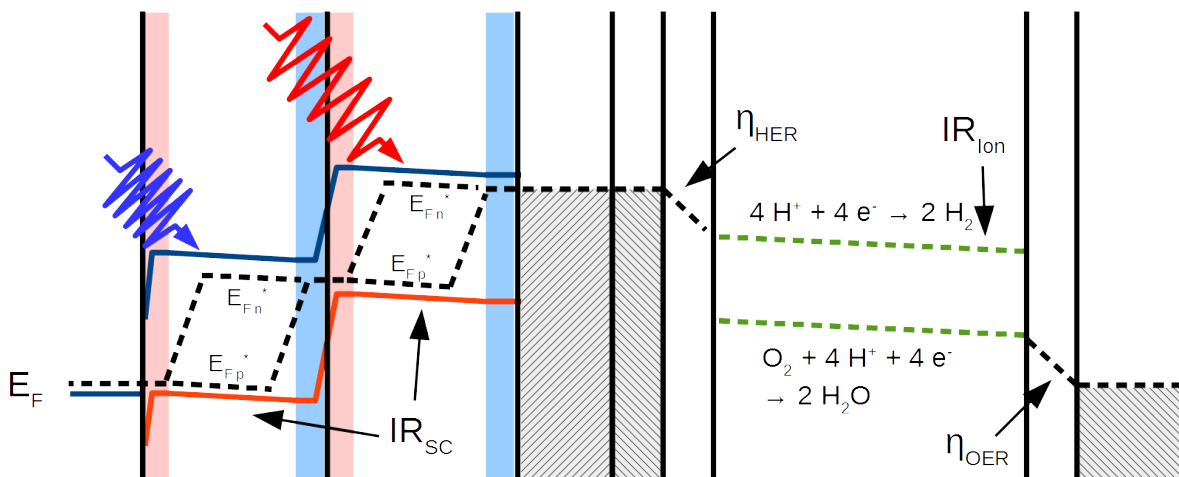


Abbildung 2.12.: Banddiagramm einer PEC unter Licht und mit geschlossenen Kontakten zwischen beiden Elektroden.

Werden beide Elektroden verbunden, kommt es zum Transport von Elektronen aus der Gegenelektrode in die Tandemzelle (Abbildung 2.12). Dadurch kommt es zu Transportverlusten in der Tandemzelle und dem Elektrolyten sowie an den Grenzschichten, die einen Teil der elektrochemischen Triebkraft verbrauchen. Im Banddiagramm äußert sich dies in einer mehr oder weniger starken Steigung des Ferminiveaus

bzw. des elektrochemischen Potential. Eine größerer Steigung bedeutet einen höheren Widerstand. Einige Schichten, wie zum Beispiel die hoch dotierten Bereiche und die metallische Gegenelektrode, sind mit waagerechtem Fermi-niveau gezeichnet, da sie nur einen sehr geringen elektrischen Widerstand besitzen. Dem entgegen werden die intrinsischen Bereiche der p-i-n-Dioden einen merklichen Widerstand besitzen (IR_{SC}). Daher sind die Quasiferminiveaus und die Bänder im intrinsischen Bereich leicht verkippt.

Unter Stromfluss ändert sich erheblich das Bild der Festkörper/Elektrolyt-Grenzflächen. Um die Ladungsträger durch den Elektrolyt transportieren zu können, müssen an den Elektroden die Redoxreaktionen ablaufen. Dies ist mit einem Ladungsträgertransport von den Elektroden in die Redoxsysteme verbunden, die zum Beispiel über die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden kann. Daraus ergibt sich bei einer bestimmten Stromdichte eine Überspannung, die sich im Banddiagramm als Differenz im elektrochemischen Potential ausdrückt (η_{HER} , η_{OER}). Da hier metallische Katalysatoren betrachtet werden, äußert sich dies in einem Abfall des Potentials in der Helmholtzschicht an der Grenzfläche.

Es wird angenommen, dass die HOR und die ORR aufgrund geringer Löslichkeit von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff nicht ablaufen kann. Deshalb ist ein Elektronentransport in den Elektrolyten gleichbedeutend mit der HER und ein Elektrontransfer in die Elektrode ist durch die OER beschrieben. In diesem Beispiel werden daher Protonen an der Photoelektrode verbraucht und an der Gegenelektrode erzeugt. Die Protonen müssen von der Anode bis zur Kathode wandern, was einen Abfall des elektrochemischen Potentials im Elektrolyten zur Folge hat, der die Spannungsdifferenz zwischen HER und OER auf $> 1,23$ V erhöht (IR_{Ion}). Befindet sich das Fermi-niveau der Kathode oberhalb der HER und das der Anode unterhalb der OER, kann der Ladungsträgertransport ablaufen. Das System ist dann in der Lage ohne zusätzliche Spannungsquelle Wasser zu spalten.

Es können trotz den getroffenen Vereinfachungen bereits vier Verlustmechanismen IR_{SC} , η_{HER} , η_{OER} und IR_{Ion} identifiziert werden, die bei der Betrachtung einer PEC berücksichtigt werden müssen. In einer realen PEC können zudem weitere Verluste auftreten, wenn sich zum Beispiel nicht alle Festkörperkontakte ohmsch verhalten. Dies kann bei halbleitenden Kontaktschichten und Katalysatoren auftreten, deren Kontaktverhalten stark von der Lage des Valenz- und Leitungsbandes abhängt. Wird eine PEC ohne "buried-junction" betrachtet verkompliziert sich das Banddiagramm enorm, da hier die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche unbekannt ist. Diese kann nicht mehr wie im Fall der "buried-junction" von Rekombinationsprozessen und der chemischen Reaktion an der Grenzfläche getrennt werden.

3 Experimentelle Methoden und Durchführung

3.1 Sputterdeposition

Die Sputterdeposition, auch Kathodenzerstäubung genannt, ist eine Abscheidemethode für dünne Schichten und kann in die Kategorie der physikalischen Gasphasenabscheidung eingeordnet werden. Bei der Sputterdeposition werden Argonatome in einem Plasma ionisiert und durch ein elektrisches Feld auf ein "Target", die Kathode, beschleunigt. Dort schlagen sie Atome, Ionen und größere Partikel heraus, die das Substrat treffen und dort deponiert werden. Neben den Partikeln, die aus dem Target geschlagen werden, können auch die ionisierten Gasspezies aus dem Plasma mit der deponierten Schicht wechselwirken. Dies führt bei der Abscheidung zur Aufladung der Probe und teilweise zur Abtragung der gebildeten Schicht. Um diesen Einfluss auf das Substrat zu reduzieren und die Abscheideraten zu erhöhen, wird ein Magnetfeld oberhalb des Targets erzeugt. Diese Anordnung nennt sich Magnetron-Sputterquellen und findet auch Anwendung in industriellen Prozessen.

Neben der Verwendung einer reinen Argonatmosphäre können auch andere Gase eingemischt werden. Das Gas kann mit der deponierten Spezies reagieren und es scheidet sich eine Verbindung aus dem Targetmaterial und dem Gas ab. Dieser reaktive Sputterprozess wird zum Beispiel eingesetzt, um Nitride oder Oxide mit definiertem Stickstoff oder Sauerstoffgehalt abzuscheiden. Die Zugabe der reaktiven Gaskomponente beeinflusst neben der Schichtzusammensetzung auch die Sputterrate und die Feldstärke, die zum Aufrechterhalten des Plasmas benötigt wird. Die Reaktion kann sowohl auf dem Target, in der Gasphase als auch auf dem Substrat selbst vonstatten gehen. Der reaktive Prozess ist daher von einer Vielzahl an Parametern und auch von der Kammergeometrie abhängig. [52]

Die Präparation der Pufferschichten und der Katalysatorschichten erfolgte in der großen Präparationskammer im "Darmstädter Integrierten System für fundamentale Untersuchungen" (DAISY-FUN), wenn es nicht anders angegeben ist. Die Kammer verfügt über einen zentralen rotierbaren Probenmanipulator für maximal zwei Zoll große Proben. Die Substrate können damit mit einer keramischen Heizplatte auf bis zu 1000 °C geheizt werden. Die Abscheidung erfolgte mit zwei 2 Zoll Magnetron-Sputterquellen von MeiVac Inc. Der Kammerdruck und die Gaszusammensetzung während des Sputterprozesses werden mit Gasflussregler von MKS und einem automatischen Regelventil von VAT eingestellt. Die verwendete Reinheit der Prozessgase von AirLiquide betrug 99,999 %. Als Spannungsquellen stehen ein 300 W DC Netzteil von Advanced Energy und ein 300 W RF-Generator mit Anpassungsnetzwerk von Seren IPS zur Verfügung. Der Abstand von Substrat zu den Sputterquellen betrug 20 cm während der Abscheidung.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Struktur kann die Photoelektronenspektroskopie (PES) eingesetzt verwendet. Diese Methode nutzt den photoelektrischen Effekt, bei dem durch optische Anregung Elektronen die Probe verlassen. Bei monochromatischer Anregungsenergie

können über die kinetische Energie der Elektronen Rückschlüsse auf ihre Bindungsenergie im Festkörper bzw. auf ihr ehemaliges atomares Orbital gezogen werden. Damit lassen sich die einzelnen Elemente unterscheiden und es kann eine chemische Analyse durchgeführt werden. Ein PES-Spektrum zeigt mehrere Emissionslinien, die bestimmten elementspezifischen Orbitalen X zugeordnet werden können. Die Intensität einer Emissionslinie I ist von mehreren Faktoren wie folgt abhängig.

$$I(E_k, X) = J(h\nu) \cdot N \cdot \sigma(h\nu, \Theta, X) \cdot \lambda(E_k) \cdot T(E_k, E_p) \quad (3.1)$$

Hier bezeichnet $J(h\nu)$ die Photonendichte bei gewählter Energie $h\nu$, N ist die Teilchendichte des Elementes in der Probe, $\sigma(h\nu, \Theta, X)$ ist der Wirkungsquerschnitt beim Orbital X und einem Winkel Θ zwischen Photon und Elektron, $\lambda(E_k)$ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen (bzw. Austrittstiefe), und $T(E_k, E_p)$ ist der Transmissionsfaktor des Analysators. E_k ist kinetischen Energie der Elektronen bei Austritt aus der Probe und E_p ist die Elektronenenergie beim Durchqueren des Analysators. [53, 54]

Die Photonendichte kann während einer Messung als konstant angenommen werden. Der Wirkungsquerschnitt lässt sich quantenmechanisch berechnen und ist für die gängigsten Anregungsenergien und Winkel in der Literatur zu finden. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist abhängig von ihrer kinetischen Energie E_k und von dem Material, aus dem sie austreten. Wenn nicht anderes angegeben, wurde in den Messungen die mittlere freie Weglänge mit $\lambda \propto E_k^{0,7414}$ abgeschätzt. Der Exponent ist ein empirischer Mittelwert, der durch Messungen von unterschiedlichen Materialien bestimmt wurde. [55] Die Transmissionsfunktion des Analysators ist sowohl abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen in der Probe, als auch von deren Energie E_p , die sie beim Durchgang durch den Analysator besitzen. Eine PES-Messung wird gewöhnlich mit konstanter E_p durchgeführt, indem die Elektronen im Analysator abgebremst werden. Bei konstanter E_p kann die Abhängigkeit mit $T(E_k) \propto E_k^{-0,5}$ angenähert werden. [56]

Mittels PES lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen Schichtdicken bestimmen. Bei Messungen einer Probe vor und nach dem Aufwachsen der Schicht kann über die Dämpfung des Substratsignals (I_{vor} bzw. I_{nach}) auf die Schichtdicke d geschlossen werden, wenn die Photonendichte bei beiden Messungen gleich ist.

$$d = \lambda \cdot \ln \left(\frac{I_{\text{vor}}}{I_{\text{nach}}} \right) \quad (3.2)$$

Hier ist die absolute mittlere freie Weglänge λ der Elektronen in der Schicht zu verwenden. Der relative Wert, der zur chemischen Analyse verwendet wird, ist hier nicht ausreichend. Im allgemeineren Fall lässt sich die Schichtdicke aus den Intensitätsverhältnissen des Schichtsignals I_L und des Substrates I_S berechnen, wenn die jeweiligen Wirkungsquerschnitte $\sigma_{L/S}$, die atomaren Dichten $N_{L/S}$ und die mittleren freien Weglängen $\lambda_{L/S}$ bekannt sind. [57, 58]

$$\frac{I_L}{I_S} = \frac{\sigma_L N_L \lambda_L}{\sigma_S N_S \lambda_S} \left(e^{\frac{d}{\lambda_L}} - 1 \right) \Rightarrow d = \lambda_L \cdot \ln \left(\frac{I_L}{I_S} \cdot \frac{\sigma_S N_S \lambda_S}{\sigma_L N_L \lambda_L} + 1 \right) \quad (3.3)$$

Die Bindungsenergien der Elektronen werden bei der PES immer relativ zum elektrochemischen Potential der Elektronen im Analysator gemessen, das in den meisten Fällen gleich dem Potential auf der Probe ist. Die Bindungsenergie der Elektronen eines Orbitals kann durch unterschiedliche Effekte beeinflusst werden. Kommt es zu einer Veränderung der Elektronendichte um das Atom, verändert sich die Bindungsenergie der Kernelektronen. Dies wird als chemische Verschiebung bezeichnet und wird durch polare Bindungen oder eine Veränderung des Oxidationszustandes des Atoms hervorgerufen. Die Größe der Verschiebung ist abhängig von dem jeweiligen Orbital. Eine Verschiebung des Fermi-niveaus in einem Halbleiter durch Änderung der Ladungsträgerkonzentration beeinflusst ebenfalls die Bindungsenergie der Elektronen. Letztendlich kann eine Aufladung oder eine Photospannung in der Probe eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Analysator aufbauen, die sich in gleichem Maße auf die Positionen der Emissionslinien auswirkt.

Die chemische Verschiebung kann genutzt werden, um auf den Oxidationszustand des Atoms zu schließen, wenn alle anderen Einflüsse wie Fermi-niveauverschiebung usw. bekannt sind. Die Empfindlichkeit der PES auf die Position des Fermi-niveaus in der Probe ermöglicht zudem eine Messung einer Kontaktbildung und der damit verbundenen Verschiebungen der elektronischen Niveaus an der Festkörper-grenzfläche. Hierzu können Grenzflächenexperimente durchgeführt werden, bei denen schrittweise die Schicht auf das Substrat abgeschieden wird und in jedem Zyklus mit PES vermessen wird. Da sich eine Verschiebung des Fermi-niveaus auf alle Linien in der jeweiligen Schicht auswirkt, kann die Position des Valenzbandes mit Hilfe der Kernniveaus ermittelt werden. Damit können Sprünge im Valenz- und Leitungsband (bei bekannter Bandlücke) ermittelt werden und somit Ladungstransfereigenschaften der Grenzfläche diskutiert werden. [59]

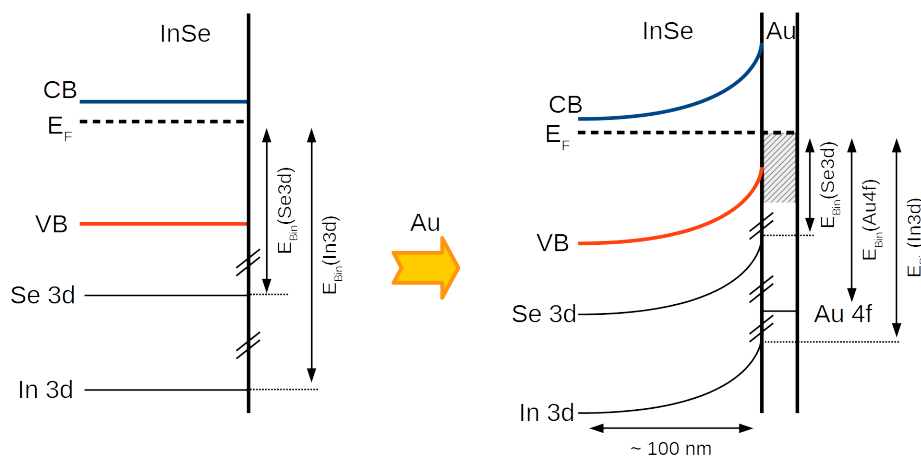


Abbildung 3.1.: Photoelektronenspektroskopie an einer InSe-Oberfläche in Flachband-Situation und nach Goldabscheidung.

Ein Beispiel für die Untersuchung einer Kontaktbildung mit PES ist in Abbildung 3.1 anhand einer Abscheidung von Gold auf einen Halbleiter aus InSe dargestellt. Vor der Abscheidung befindet sich die InSe-Oberfläche in Flachbandsituation. Mit PES lassen sich die energetischen Lagen der Kernniveaus und des Valenzbandes relativ zum Fermi-niveau ermitteln. Nach der Deposition einer dünnen Goldschicht kommt es zum Ladungstransfer zwischen den beiden Materialien und es bildet sich ein Schottky-Kontakt aus. Durch die Verarmungszone kommt es zu einer Bandverbiegung im InSe. An der Grenzfläche nähern

sich das Valenzband, das Se 3d- und das In 3d-Kernniveaus dem Fermi-niveau an. Da die Informationstiefe der PES deutlich kleiner ist als die Ausdehnung der Raumladungszone, wird nur der Bereich direkt an der Grenzfläche gemessen. Die Bindungsenergien sind in diesem Fall kleiner als vorher. Wenn die Goldabscheidung keine chemische Veränderung des Halbleiters verursacht, entspricht die Differenz der Position der Se 3d- bzw. der In 3d-Kernlinien der Größe der Bandverbiegung im InSe. Aus der Position der Valenzbandkante lässt sich unter Berücksichtigung der Bandlücke die Lage des Leitungsbandes bestimmen. Daraus ergeben sich dann auch die energetischen Barrieren für Löcher und Elektronen, die sich vom Gold ins InSe bewegen. Mit PES können daher die relevanten Größen für die Beschreibung des Schottky-Kontakts gewonnen werden.

In dieser Arbeit kam ein XPS-Messsystem der Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH zum Einsatz. Als Anregungsquelle diente monochromatisierte Al-K α -Strahlung (XR 50 M mit Focus 500). Das Elektronenspektrometer umfasste einen hemisphärischen Analysator Phoibos 150 mit einem Detektor aus 9 Channeltrons.

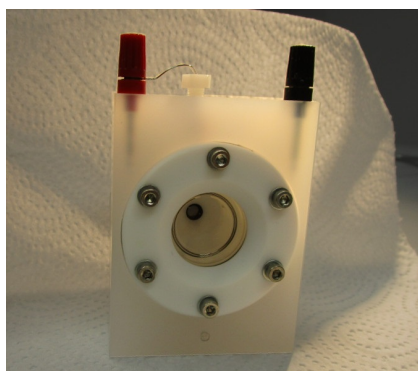
3.3 Elektrochemische Charakterisierung und Deposition

Die elektrochemischen Charakterisierungen wurden mit zwei unterschiedlichen Potentiostaten durchgeführt. Es wurde der Potentiostat ZENNIUM von ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG verwendet. Er besitzt einen Messbereich von $\pm 2,5$ A bzw. ± 10 V (mit U-buffer) und ermöglicht laut Hersteller Impedanzmessungen im Frequenzbereich 10 μ Hz – 4 MHz. In Verbindung mit dem Potentiostat PP221 von derselben Firma kann eine LED-Lichtquelle mit veränderbarer Wellenlängen angesteuert werden und damit ist auch intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie (IMPS) möglich.

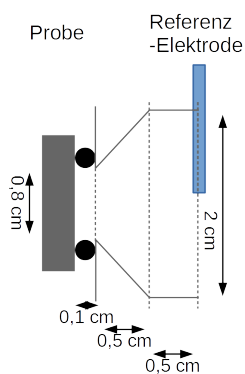
Neben dem ZENNIUM kam ein kleiner, portabler Potentiostat der Firma PalmSens BV zum Einsatz. Er wurde für die Messungen in 2-Elektroden-Geometrie mit dem Sonnensimulator verwendet und besitzt einen Messbereich von ± 30 mA bzw. ± 5 V.

Für die Messungen mit Licht wurde in der Regel die Weißlicht-LED des Zahner-Aufbaus genommen (10 mW/cm²). Zudem wurde ein Sonnensimulator Model 81150 der Firma LOT ORIEL benutzt, der das solare Spektrum bei AM1.5 wiedergibt.

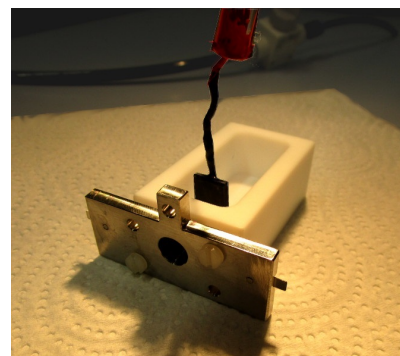
Für die 3-Elektroden-Messungen wurde die kommerzielle Messzelle PECC-2 von ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG verwendet (Abbildung 3.2a). Die Zelle besteht aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und besitzt eine zylindrische Elektrolytkammer mit einem Durchmesser von 18 mm ($V \approx 6$ ml), gegen die von einer Seite die Arbeitselektrode über einen O-Ring angepresst werden kann. Da die verwendeten Proben eine Größe von gewöhnlich $1 \cdot 1$ cm² besaßen, wurde die Öffnung in der Zelle mit einer Adapterplatte auf einen Durchmesser von 0,8 mm verjüngt. Am anderen Ende der Kammer befindet sich die Gegenelektrode, eine Ringelektrode aus Platin. Der Elektrolytraum wird auf dieser Seite von einer Quarzglasscheibe begrenzt und ermöglicht auch die Belichtung der Arbeitselektrode durch den Elektrolyten hindurch. Die Beleuchtung der Solarzellen erfolgte jedoch durch das Substrat. Deshalb wurde die Rückplatte zur Befestigung der Probe mit einer entsprechenden Bohrung versehen. Als Referenzelektrode kam eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (in 3 M NaCl) zum Einsatz, die über eine schmale Bohrung (≈ 1 mm) mit dem Elektrolytraum verbunden war. Die Messungen in der Zelle erfolgten ohne erzwungene Konvektion des Elektrolyten durch einen Rührer oder durch Zirkulieren des Elektrolyten.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.2.: (a) 3-Elektroden-Aufbau der Zahner-Messzelle PECC-2. (b) Maße des Elektrolytraums zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode in der PECC-2 mit Adapterplatte. (c) 2-Elektroden-Aufbau in PTFE-Wanne. Die RuO_2 -Gegenelektrode wird hier von oben eingeführt.

Da die Gegenelektrode der PECC-2 nicht vernünftig gegen eine planare Elektrode mit einem OER-Katalysator ausgetauscht werden konnte, wurde die 2-Elektroden-Messung in einer anderen Zelle durchgeführt (Abbildung 3.2c). Diese Messzelle bestand aus einer PTFE-Wanne, die an einer Seite mit einer 8 mm Bohrung versehen wurde. Über einen O-Ring wurde die Probe auf diese Bohrung gepresst. Die Rückplatte besaß ebenso ein Loch mit einem Durchmesser von 8 mm, um eine Beleuchtung der Probe zu ermöglichen. Die Gegenelektrode wurde von oben in die Wanne eingeführt.

Als Elektrolyt wurden gewöhnlich Maßlösungen der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG verwendet. Bei angesetzten Lösungen wurde nachgereinigtes deionisiertes Wasser verwendet (Merck Millipore, Milli-Q Reagent-Grade Water System).

Eine elektrochemische Abscheidung erfolgt über das Überführen einer löslichen Spezies in eine unlösliche Spezies durch Oxidation oder Reduktion. Der Nukleationsprozess wird durch den Ladungstransfer über die Festkörper/Elektrolyt-Grenzfläche bestimmt und kann über die am Substrat angelegte Überspannung beeinflusst werden. Zudem hat die Eigenschaft der Substratoberfläche einen großen Einfluss auf den Nukleationsprozess, der deutlich höher ist als beispielsweise bei einer physikalischen Gasphasenabscheidung. Das Wachstum der Partikel wird häufig von dem Transport der benötigten Reaktionspezies limitiert. Der Transport der Ionen zur Elektrode erfolgt durch Diffusion und Migration. Die Migration der Ionen kann durch das angelegte elektrochemische Potential beeinflusst werden. Es ist allerdings abhängig von der Ladung der Ionenspezies, ob der Migrationsstrom zu oder von der Elektrode fließt.

Die elektrochemische Abscheidung von Platin erfolgte hier in 3-Elektroden-Anordnung mit der gleichen Zelle, die auch zur Analyse verwendet wurde (vgl. Kapitel 3.3) aus einer Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat (MaTeck GmbH) in Schwefelsäure.

3.4 Aufbau der Siliziumdünnschichtsolarzellen

Für die Untersuchungen standen zwei Typen von Silizium-Dünnschicht-Solarzellen zur Verfügung: Entweder Tandemsolarzellen aus zwei amorphen p-i-n-Dioden oder aus einer amorphen und einer mikro-

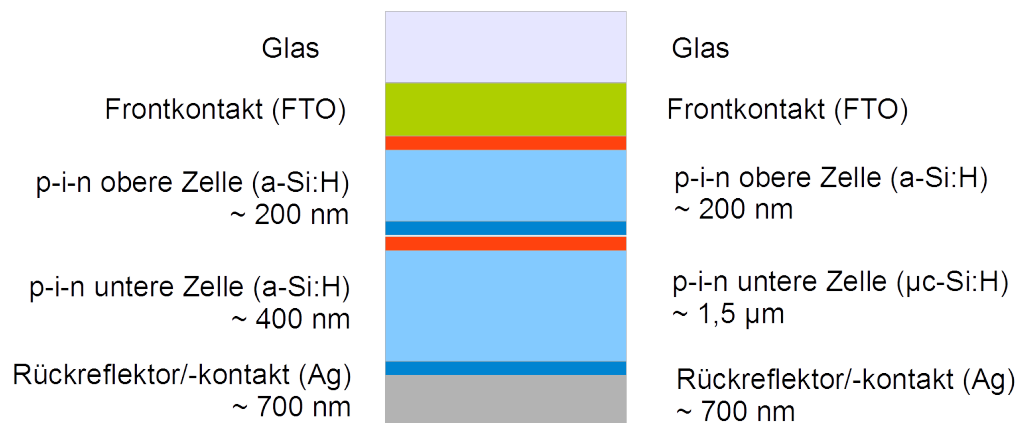


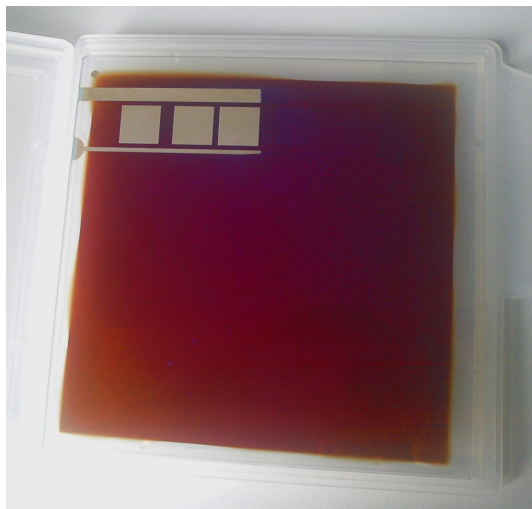
Abbildung 3.3.: Schematische Schichtabfolge der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle (links) und der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle (rechts). Beispielhaft ist hier ein Rückkontakt aus Silber ohne ZnO-Zwischenschicht dargestellt. Die Angaben der Schichtdicken sind als Richtwert zu verstehen.

kristallinen Absorberschicht. Die Schichtabfolgen der beiden Zellen sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Prinzipiell zeigen sie bis auf die Absorberschicht der unteren Solarzelle den gleichen Aufbau. Die μ c-Si:H-Schicht ist wegen ihres geringeren Absorptionskoeffizienten deutlich dicker als die a-Si:H-Schicht.

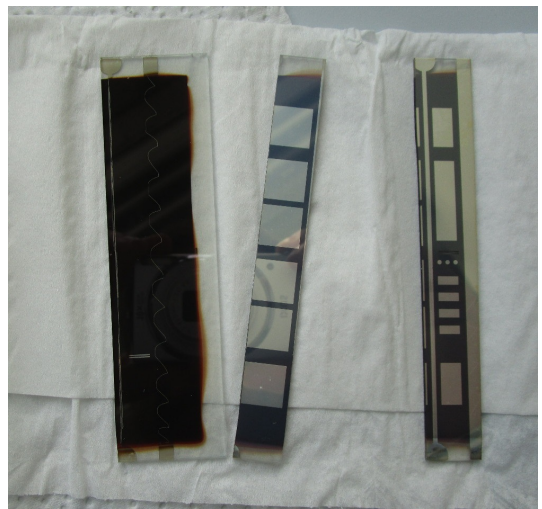
Die Solarzellen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekt im Forschungszentrum Jülich präpariert. Als Substrat dienten 10x10 cm² große Glasplättchen, die mit Fluor dotiertem Zinnoxid (FTO) beschichtet waren (Asahi U). Die amorphen und mikrokristallinen Siliziumschichten wurden mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung deponiert. Hierzu wurden die Gase Silan und Wasserstoff verwendet. Die Herstellung der p- und n-Dotierung geschah über Beimischung von Trimethylboran und Phosphin. Die Einstellung der Bandlücke und der Kristallinität der intrinsischen Absorberschichten erfolgte über die Abscheidetemperatur und den Wasserstoffanteil. [60, 61]

Der Rückkontakt wurde in Jülich nach kurzem Transfer durch die Luft auf die Tandemzelle abgeschieden. Das Aufbringen der ZnO-Zwischenschicht erfolgte durch RF-Sputterdeposition. Der Silber-rückkontakt wurde auf die Zellen aufgedampft. Die Tandemzellen wurden durch das Aufbringen des Silberrückkontaktes in 1x1 cm² große Einzelzellen unterteilt (Abbildung 3.4).

In Darmstadt wurden die einzelnen Zellen aus dem 10x10 cm² Glassubstrat herausgebrochen, damit sie analysiert und modifiziert werden konnten. Der Kontakt zum FTO-Frontkontakt wurde durch Ritzen der Halbleiterstruktur und Auftragen von Silberleitlack hergestellt, soweit er nicht schon vorher zugänglich war. Bei Proben mit flächiger ZnO-Schicht wurde das ZnO vor Auftragen des Silbers mit Salzsäure und Wattestäbchen lokal entfernt.



(a)



(b)

Abbildung 3.4.: (a) Tandemsolarzelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) mit ZnO-Zwischenschicht und Silberkontakten an einer Ecke. (b) Tandemsolarzellen ohne ZnO-Zwischenschicht nach dem Brechen. Der Frontkontakt ist durch die Silberstreifen und das offen liegende FTO gegeben. Die quadratischen und rechteckigen Flächen bilden den Rückkontakt, der in Kontakt zum Elektrolyten gebracht wird.



4 Siliziumtandemzellen mit Silberrückkontakt als Photokathoden

Im allgemeinen Fall besteht eine vollständige photoelektrochemische Zelle (PEC) aus drei funktionellen Bestandteilen. Es gibt den Bereich, in dem die Lichtabsorption erfolgt und Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. In diesem Bereich wird durch Auftrennen der Elektronen und Löcher die Triebkraft für die elektrochemische Reaktion erzeugt. In der photoelektrochemischen Zelle, die im Folgenden vorgestellt wird, übernimmt die Tandemsolarzelle diese Aufgabe. Die anderen Bestandteile der PEC sind die Kathode, an der die Wasserstoffentwicklung (HER) abläuft, und die Anode, wo es zur Sauerstoffentwicklung (OER) kommt. Die Kathode ist hier der Silberrückkontakt der Solarzelle. Da Silber kein guter Katalysator für die HER ist, wird mit Platin ein effektiver Katalysator auf den Rückkontakt der Solarzelle deponiert. In Analogie zu dem in Kapitel 1 dargestellten Modell der Photoelektrode ist der Silberrückkontakt die Pufferschicht. Es wird angenommen, dass die Silberschicht einen idealen Kontakt zwischen der Solarzelle und dem Katalysator bildet und sie daher auf das Verhalten der PEC keinen Einfluss hat. Für die Sauerstoffseite wird RuO_2 als Anode verwendet. Sie wird über eine Kabel mit dem TCO-Frontkontakt der Solarzelle verbunden. Der ionische Ladungstransport zwischen der Anode und der Kathode erfolgt über den Elektrolyten, der aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit einen zusätzlichen Widerstand im Stromkreis darstellen kann.

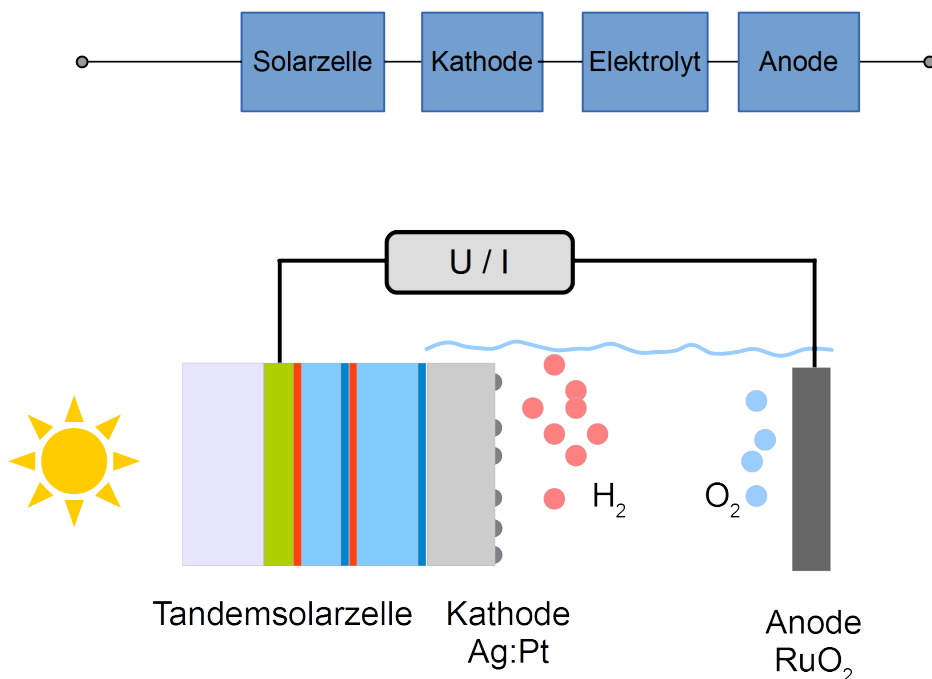


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung mit Ersatzschaltbild der einzelnen Bestandteile der verwendeten photoelektrochemischen Zelle anhand des Systems der Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt.

Eine photoelektrochemische Messung zeigt eine Überlagerung des elektrochemischen Verhaltens der Elektroden und der Charakteristik der Ladungstrennung im Halbleiter. Eine gewisse Kenntnis über das

Verhalten der einzelnen Bestandteile in der PEC ist daher für die Interpretation der Messung notwendig. Der Ansatz mit der Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt bietet hier den entscheidenden Vorteil, dass der photoaktive Bereich auch ohne Elektrolyt durch die photovoltaische Kennlinie beschrieben werden kann. Daher lassen sich alle Bestandteile der PEC separat voneinander charakterisieren, was bei einem System ohne “buried-junction” nicht möglich wäre.

In diesem Kapitel wird eine systematische Untersuchung der PEC durchgeführt, indem die photovoltaische Kennlinie der Tandemsolarzelle und das elektrochemische Verhalten der Kathode und der Anode studiert werden. In einem weiteren Schritt wird das Verhalten der PEC in einer 2-Elektroden-Messung untersucht und mit dem Verhalten der einzelnen Bestandteile verglichen.

4.1 Photovoltaische Charakteristik der Tandemsolarzellen

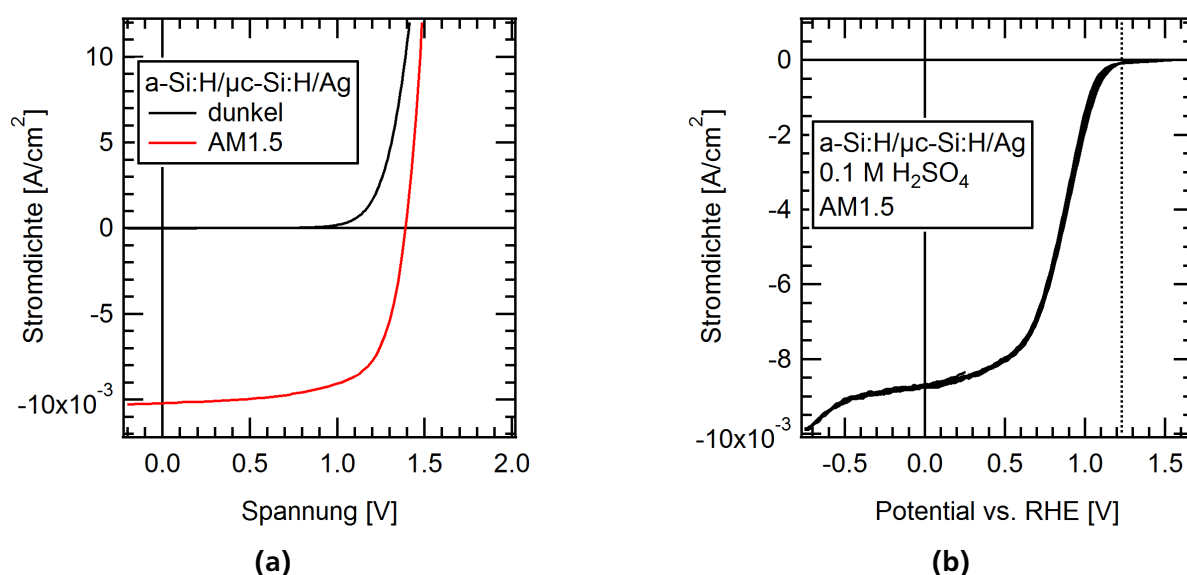


Abbildung 4.2.: (a) Photovoltaische Kennlinie der a-Si:H/μc-Si:H-Tandemsolarzelle mit Ag Rückkontakt unter AM1.5 (100 mW/cm²). (b) Zyklovoltammogramm in 0,1 M H₂SO₄ von a-Si:H/μc-Si:H/Ag unter AM1.5.

Die Kennlinien der beiden Tandemzellen-Typen sind in Abbildung 4.2a und 4.3 dargestellt. Die im Folgenden genannten photovoltaischen Messdaten wurden im FZ Jülich erhoben: Die a-Si:H/μc-Si:H-Zelle (interne Kennzeichnung der Solarzelle: 13b-049; siehe Tabelle A.2 im Anhang) besitzt eine photovoltaische Umwandlungseffizienz von 9-10 %. Im Dunkeln zeigt die Solarzelle eine Stromdichte in Sperrrichtung von kleiner als 1 μA/cm². Unter AM1.5-Beleuchtung erzeugt sie eine offene Klemmenspannung von $1,36 \pm 0,01$ V. Der Arbeitspunkt bzw. der MPP dieser Zelle liegt bei $1,16 \pm 0,01$ V (mit einer Stromdichte von $8,7 \pm 0,2$ mA/cm²). Damit ist die Photospannung auch ohne Beachtung der Überspannungen der HER und OER am MPP zu gering, um ohne Zusatzspannung Wasser zu spalten.

Dies wird auch in der 3-Elektrodenmessung dieser Zelle in Abbildung 4.2b deutlich. Hier befindet sich der MPP bezogen auf die HER mit 0,7 V vs. RHE merklich unterhalb der Spannung, die nötig ist, um die OER ablaufen zu lassen (gestrichelte Linie). Davon abgesehen zeigt die elektrochemische Kennlinie

jedoch, dass sich die photovoltaischen Kennwerte der Solarzelle mit kleineren Einschränkungen auf die Photoelektrode übertragen lassen. Der Photostrom bleibt annähernd erhalten und die Photospannung wird durch die Überspannung der HER reduziert. Die Effizienz der Photoelektrode beträgt 4,8 % (nach Gleichung 2.19). Sie ist damit deutlich größer als bei Photoelektroden ohne “buried-junction”. [42, 44] Durch Aufbringen eines Pt-Katalysators lässt sich die Überspannung der HER reduzieren und der MPP verschiebt sich um 200 mV zu größeren Potentialen, was die Effizienz der Photoelektrode weiter erhöht. [20, 62] Das Potential ist danach allerdings immer noch nicht ausreichend, um auch die OER ablaufen zu lassen. In einem weiteren Schritt muss daher zusätzlich die Photospannung der Solarzelle erhöht werden.

Der Rekordwirkungsgrad für eine a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle liegt bei 12,3 % mit einem Füllfaktor von 71,3 %. [63] Die offene Klemmenspannung dieser Zelle beträgt 1,37 V und ist damit nur unwesentlich höher als die der Zelle aus Jülich. Reduziert sich die Photospannung auf ähnliche Weise zum MPP wie die der Jülich-Zelle, dann eignet sich auch diese Zelle nicht für die photoelektrochemische Wasserspaltung. Auch andere a-Si:H/ μ c-Si:H-Zellen besitzen zwar etwas höhere Effizienzen, jedoch bleiben die Photospannungen im Bereich 1,3-1,4 V. [64, 65, 66] Es kann daraus geschlossen werden, dass dieser Zelltyp generell nicht genug Spannung für die Elektrolyse von Wasser liefert.

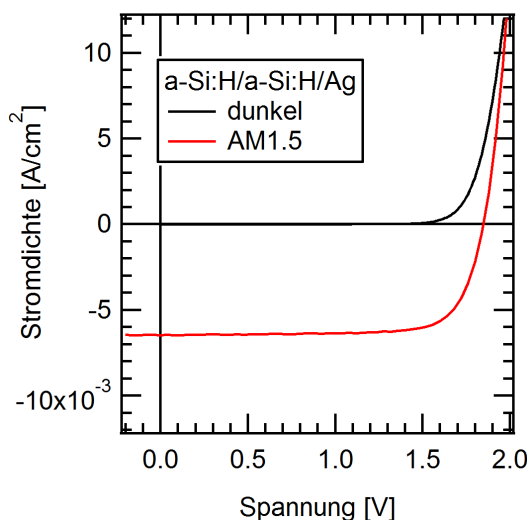


Abbildung 4.3.: Photovoltaische Kennlinien der a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle mit Ag Rückkontakt mit einem Solarsimulator (AM1.5)

Im Vergleich zu den a-Si:H/ μ c-Si:H-Zellen zeigen die a-Si:H/a-Si:H-Zellen (13b-141) mit $1,86 \pm 0,01$ V eine deutlich höhere offene Klemmenspannung sowie eine größere Photospannung am MPP von $1,57 \pm 0,02$ V unter AM1.5-Beleuchtung (Abbildung 4.3). Sie geht aber mit einer geringeren Stromdichte von $5,7 \pm 0,2$ mA/cm² einher. Auch der Wirkungsgrad fällt mit 9,0 % etwas geringer aus. Die a-Si:H/a-Si:H-Zelle ist damit in der Lage die Elektrolyse von Wasser eigenständig durchzuführen und eröffnet in Hinblick auf die minimale Triebkraft von 1,23 V ein Fenster von 0,34 V um Verluste in der PEC zu überwinden. Im Dunkel ist mit einem Sperrstrom unter 1 μ A/cm² zu rechnen.

Yang et al. publizierten die Kennwerte einer a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle, die eine offene Klemmenspannung von 1,9 V und einen Kurzschlussstrom von 8,1 mA/cm² erreichte. [67] Sie übertrifft damit die

Kennwerte der hier untersuchten Zelle und zeigt, dass das Potential der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle wohl noch nicht vollständig ausgereizt ist.

Die photovoltaische Effizienz einer a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle liegt meistens niedriger als die Effizienz einer vergleichbaren Tripelzelle mit zwei a-Si:H-Dioden und einer μ c-Si:H-Zelle. Die höhere Effizienz einer Tripelzelle ist durch die Erhöhung der Photospannung bedingt. Sie geht jedoch mit einem geringeren Photostrom einher. Damit ist dieser Zelltyp für die Wasserspaltung nicht unbedingt effizienter, da letztendlich der Photostrom für den Wirkungsgrad einer PEC bestimmend ist. Der Vorteil einer Tandemsolarzelle zeigt sich zum Beispiel an der a-Si:H-Tripelzelle von Yang et al., die einen deutlich niedrigeren Photostrom ($7,6 \text{ mA/cm}^2$) im Vergleich zur dort verwendeten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle aufweist. [67]

Die Rekord-Tripelzelle in der Tabelle von Green liegt bei einem Wirkungsgrad von 12,4 % und besteht aus einer amorphen und zwei mikrokristallinen Dioden. [63, 68] Sie besitzt mit 1,9 V ausreichend Spannung für die Wasserspaltung und erzeugt einen relativ hohen Kurzschlussstrom von $9,0 \text{ mA/cm}^2$. Diese Zellgeometrie wäre damit neben der a-Si:H/a-Si:H-Zelle auch optimal für die Wasserspaltung geeignet.

Aufgrund ihrer photovoltaischen Kennwerte wird in dieser Arbeit hauptsächlich die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle untersucht, da sie im Gegensatz zur a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle eine ausreichende Photospannung für die Wasserelektrolyse erzeugt. Werden jedoch andere Elektrolysesysteme betrachtet, die eine geringere Triebkraft benötigen, wie zum Beispiel die Elektrolyse von Bromwasserstoff ($U = 1,07 \text{ V}$), könnten diese Zellen dennoch interessant werden. Auch hierbei wird Wasserstoff in der kathodischen Halbzelle erzeugt. Die Untersuchung der a-Si:H/ μ c-Si:H-Zelle wird somit nicht gänzlich eingestellt.

Die Solarzellen werden in Jülich fortwährend optimiert. Es ist daher interessant, wie sich zukünftige Entwicklungen und Designs auf die photovoltaische Charakteristik der Solarzellen auswirken werden.

4.2 Katalytische Eigenschaften von Platin auf Silberfolie

Zur Reduzierung der Überspannung der HER werden die Photokathoden mit einem Katalysator versehen. Platin gilt als einer der besten Katalysatoren für die HER [69]. Um aufzuklären welche Menge an Platin erforderlich ist, um eine möglichst geringe Überspannung der HER zu erreichen, wird Silberfolie beschichtet und untersucht. Die Silberfolie dient als Modellsystem für den Rückkontakt der Tandemzelle, der in der PEC in Kontakt zum Elektrolyten steht. Als Referenz wird zudem eine reine Platinfolie untersucht.

Die Platinfolie (99,99 %) und die Silberfolie (99,998 %) wurden von der Firma Alfa Aesar GmbH & Co. KG bezogen. Die Folien wurden in Aceton, Isopropanol und in Milli-Q gereinigt.

Platin (99,99 %, Scotech Limited) wurde von einem 2-Zoll-Target durch Sputtern in 0,03 mbar Argon-Atmosphäre ($Q(\text{Ar}) = 30 \text{ sccm}$) bei Raumtemperatur abgeschieden. Bei einer Spannung von 50 W wurde in einem Abstand von 20 cm eine Depositionsrate von $\approx 10 \text{ nm/min}$ erreicht.

Abbildung 4.4a zeigt das typische Verhalten einer mit Platin beschichteten Silberfolie in Tafelauftragung. Die Vorschubgeschwindigkeit ist hier variabel im Bereich von 0,5 bis 1,5 mV/s, da das Potential erst mit bestimmten Abbruchkriterien geändert wurde (absolute Stromänderung, relative Stromänderung oder maximale Messdauer), um möglichst unter stationären Bedingungen zu messen. Aufgrund

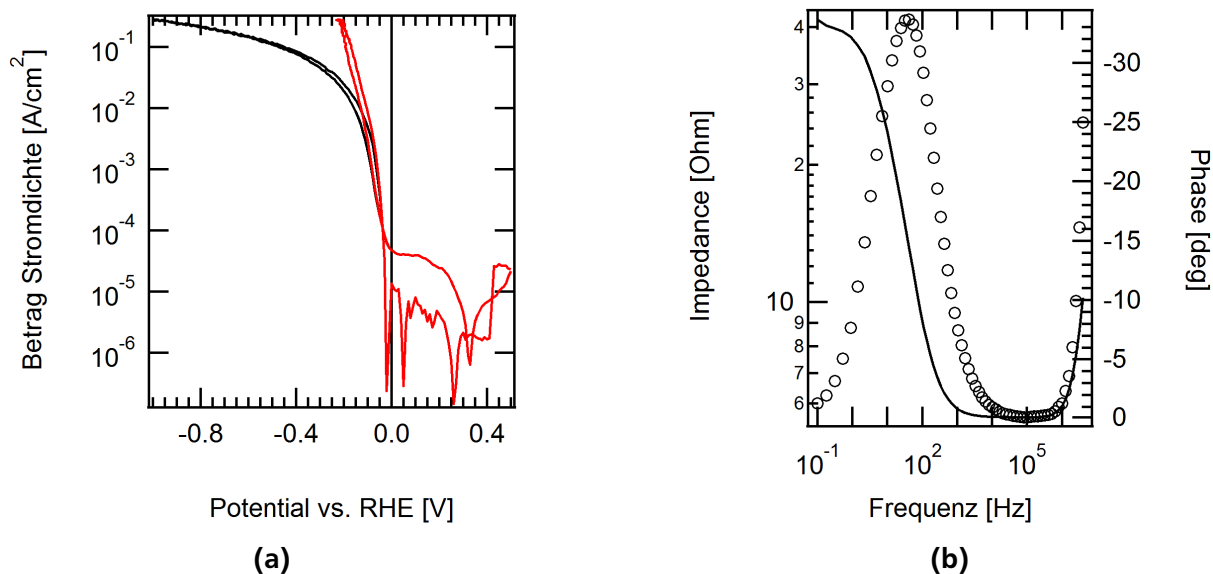


Abbildung 4.4.: Elektrochemisches Verhalten von Platin auf Silberfolie in 0,5 M H₂SO₄. Die nominelle Schichtdicke des Platins beträgt 200 nm. (a) Logarithmische Auftragung der Stromdichte mit (rot) und ohne Widerstandskorrektur (schwarz). Die Vorschubgeschwindigkeit ist variabel zwischen 0,5-1,5 mV/s. (b) Bode-Auftragung mit Impedanz (Linie) und Phase (Symbole) einer Impedanzmessung bei -0,1 V vs. RHE.

der Gasentwicklung konnte jedoch bei höheren Strömen die stationären Bedingungen nicht erreicht werden.

Die Kurve zeigt im Potentialbereich > 0 V vs. RHE weitere elektrochemische Reaktionen auf der Elektrode. Neben der Gegenreaktion, der Wasserstoffoxidation, können auch andere Reaktionen an der Elektrode auftreten und die Strommessung überlagern. Platin zeigt sehr markante Adsorptions- und Desorptionsreaktionen. [70] Da vor der Messung der Elektrolyt nicht von Sauerstoff befreit wurde und die beiden Halbzellen der elektrochemischen Zellen nicht getrennt sind, kann es auch zur Reduktion von gelösten Sauerstoff kommen. Vermutlich ist dies auch der Ursprung des kathodischen Stroms zwischen 0,4 und 0 V, der bei negativer Scanrichtung auftritt. Die Menge an erzeugtem Wasserstoff bzw. die Effizienz der PEC wird über die geflossene Ladung ermittelt. Aufgrund der Nebenreaktion ist nicht auszuschließen, dass die Stromdichte der HER um 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ kleiner ist als die tatsächlich gemessene Stromdichte. Die Effizienz der PEC wird daher eventuell geringfügig überschätzt.

Es ist zu erwarten, dass das Strom-Spannungs-Verhalten der Wasserstoffentwicklung zumindest näherungsweise mit dem Butler-Volmer-Verhalten zu beschreiben ist. Bei größeren Überspannungen hat die Gegenreaktion keinen Einfluss auf die Gesamtstromdichte, wenn die Reaktion lediglich durch den Ladungstransfer limitiert ist (und das Butler-Volmer-Modell gültig ist). Es sollte sich in Tafel-Auftragung (halblogarithmisch) ein lineares Verhalten zeigen.

Die Messung zeigt, dass bei Strömen größer 10 mA/cm^2 der Spannungsabfall zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten dominiert wird. In einer Impedanzmessung (siehe Abbildung 4.4b) beläuft sich der serielle Widerstand des Messaufbaus auf 6 Ω . Da die Arbeitselektrode metallisch leitend ist, kann der gemessene Widerstand vollständig dem Elektrolyten

zugeschrieben werden. Nach Korrektur des angelegten Potentials ist der lineare Bereich in der Tafel-Auftragung deutlich ausgeprägter. Der Einfluss der Reaktionsüberspannung auf die Überspannung ist jetzt der dominierende Faktor. Das leichte Abknicken der Kurve, das dennoch bei hohen Strömen sichtbar ist, kann durch die Gasentwicklung verursacht werden. Sie führt zu einer Verringerung der effektive Fläche der Elektrode.

Wie die gezeigte Probe mit 200 nm Pt weisen auch die anderen Proben eine Hysterese im Bereich von 50 mV zwischen Hin- und Rückkurve auf. Dies zeigt, dass sich die Gegebenheiten an der Elektrode verändert haben. Für die weitere Charakterisierung werden deshalb die Teilmessungen in anodischer Abtastrichtung verwendet. Es ist anzunehmen, dass hier der Elektrolyt aufgrund der vorangegangenen Gasentwicklung an Wasserstoff gesättigt ist und sich der pH-Wert an der Elektrode stabilisiert hat. Damit sind die Bedingungen an den Elektroden untereinander eher vergleichbar.

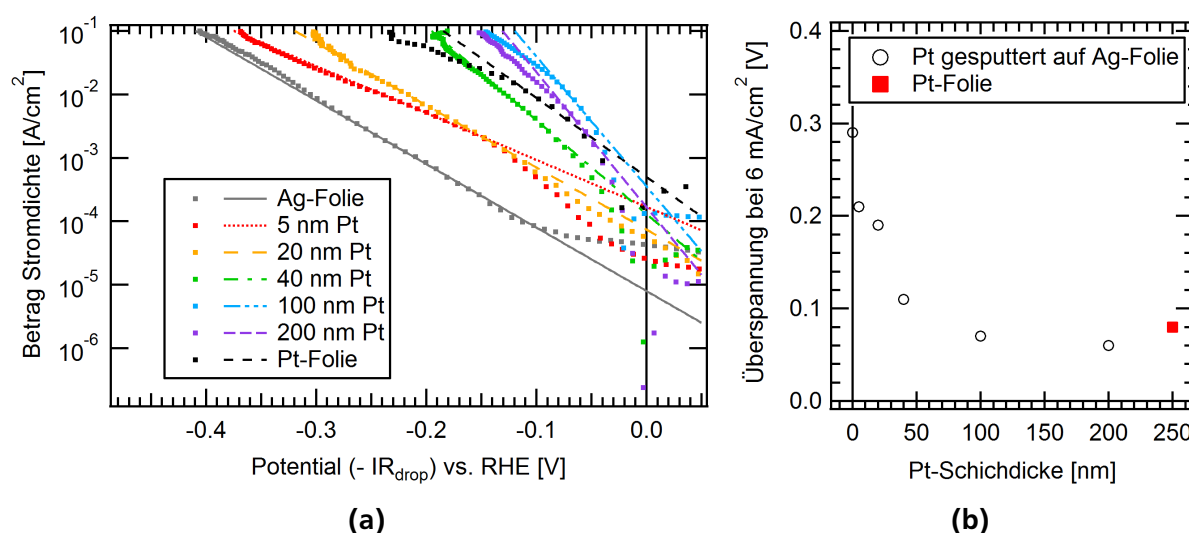


Abbildung 4.5.: Wasserstoffentwicklung an Silberfolie mit gesputtertem Platin in 0,5 M H_2SO_4 . (a) Logarithmische Auftragung der Stromdichte beim Spannungsdurchlauf in positive Richtung. Die Vorschubgeschwindigkeit ist variabel zwischen 0,5-1,5 mV/s. Das Potential ist widerstandskorrigiert aufgetragen. (b) Überspannung für die Wasserstoffentwicklung bei $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke von Platin.

In Abbildung 4.5a sind elektrochemische Kennlinien der Silbersubstrate mit unterschiedlichen Bedeckungen an Platin dargestellt. Die Stromdichte ist über die widerstandskorrigierten Potentiale aufgetragen. Gezeigt ist nur der Spannungsdurchlauf in anodische Richtung.

Offensichtlich sinkt die Überspannung der HER mit steigender Platinbedeckung, was in Abbildung 4.5b zu sehen ist. Die Reduktion der Überspannung stagniert bei einer nominellen Schichtdicke von 100 nm Platin. Die hier gewählte Stromdichte von $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ entspricht dem Arbeitspunkt der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle. In einer PEC mit der Tandemzelle ist demnach mit einer Überspannung von 80 mV für die HER zu rechnen.

Die Angabe der Überspannung bei einer definierten Stromdichte ist für die PEC mit dieser Tandemzelle hilfreich. Zur etwas allgemeineren Beschreibung der HER an den Elektroden kann mit Hilfe der (abgewandelten) Tafelgleichung Parameter für die Austauschstromdichte j_0 und dem exponentiellen Faktor

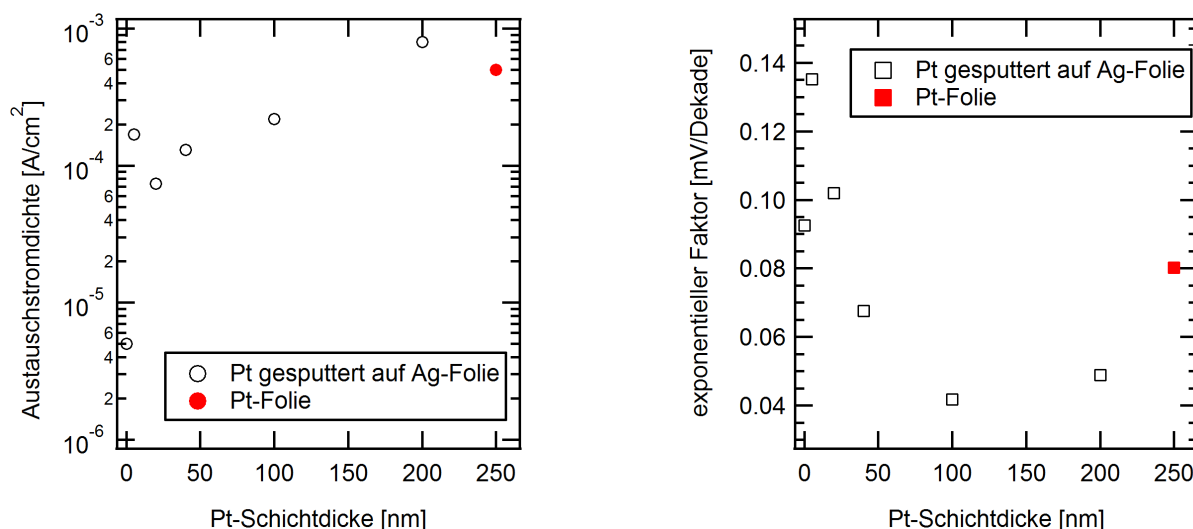


Abbildung 4.6.: Austauschstromdichte j_0 und exponentieller Faktor τ aus der Anpassung der Tafelgleichung in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke von Platin.

τ mit einer Ausgleichsrechnung (Fit) bestimmt werden. Die Tafelgleichung ist eine Vereinfachung der Butler-Volmer-Gleichung 2.14 bei hohen Überspannungen und ergibt bei logarithmischer Auftragung die Tafel-Gerade. Da in der Literatur selten der Durchtrittsfaktor α für Reaktionen angegeben wird, beschränkt sich hier die Betrachtung auf τ . Beide Faktoren sind über folgende Gleichung miteinander verknüpft. R ist hier die ideale Gaskonstante und F die Faraday-Konstante.

$$j = j_0 10^{U/\tau} \quad \text{mit:} \quad \tau = \frac{RT}{\alpha F \log_{10} e^1} \quad (4.1)$$

Die Messkurven wurden im Stromdichteintervall von 1-10 mA/cm² mit der Funktion angenähert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Die Austauschstromdichte steigt mit zunehmender Platinschichtdicke von $5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² für reine Silberfolie auf $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² für die Platinfolie. Der exponentielle Faktor zeigt keinen klaren Trend und bewegt sich zwischen 40 und 100 mV/Dekade. In der Literatur werden die Austauschstromdichten der HER auf reinem Ag mit 10^{-6} A/cm² und auf reinem Pt mit 10^{-3} A/cm² angegeben. [69, 71] In Anbetracht, dass keine spezielle Reinigungsprozedur der Elektroden durchgeführt wurde und die Vorbehandlung einen großen Einfluss auf das Verhalten haben kann (vgl. [72]), sind die ermittelten Werte in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Die Tatsache, dass erst eine relativ große Menge (100 nm nominelle Schichtdicke) an gesputtertem Platin ähnliche Aktivität zeigt wie die Pt-Folie, kann verschiedene Gründe haben: Als eine mögliche Ursache ist die Topographie des Silbersubstrats auszumachen. Die mittlere quadratische Rauheit der Silberfolie beträgt 200 nm (Rasterkraftmikroskopie). Dies kann dazu führen, dass ein flächiges Aufwachsen der Platinschicht erschwert wird und das Substrat nicht vollständig bedeckt wird. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich Platinpartikel während der elektrochemischen Charakterisierung von dem Substrat ablösen. Eine XPS-Messung der Silberfolie mit 40 nm Platin zeigt ein atomares Verhältnis

zwischen Ag und Pt von 53/47 nach der elektrochemischen Charakterisierung. In Hinblick auf die Informationstiefe dieser Technik deutet dies auf eine nicht geschlossene Platinschicht hin. Bei der Messung fällt zudem auf, dass die Position der Ag 3d5/2 Linie mit 368,05 eV leicht zu kleineren Bindungsenergie verschoben ist. Dies kann auf eine Legierungsbildung von Silber und Platin hindeuten. [73] Ein Einlagern von Platin in Silber besitzt bei einem Platinanteil von 10 % eine leicht negative freie Mischenthalpie von ca. -300 J/mol, die Mischentropie beträgt hier ca. 2 J/mol. [74] Ob diese Triebkraft allerdings genügt, um eine derart große Menge an Platin bei Raumtemperatur in einer Legierung zu binden, ist fraglich.

4.3 Charakteristik der Gegenelektrode für die PEC

In einer PEC zur Spaltung von Wasser spielt auch die Gegenreaktion und die nötige Überspannung eine entscheidende Rolle. Die OER ist aufgrund des komplexeren Reaktionsmechanismus kinetisch stark gehemmt. Die zu erwarteten Reaktionsüberspannungen sind deutlich höher als bei der HER. Die bislang aktivsten Elektroden für die OER sind die Edelmetalloxide IrO_2 und RuO_2 . [75, 76] Beide Materialien unterscheiden sich nur gering in ihren elektrokatalytischen Eigenschaften, wobei RuO_2 eine etwas geringere Überspannung von ca. 10 mV aufweist.

In diesem Kapitel wird die OER an zwei kommerziellen Edelmetalloxiden in Hinblick auf ihren Einsatz in der PEC untersucht. Zur Verfügung stand jeweils eine Elektrode aus RuO_2 und eine Mischung aus RuO_2 und IrO_2 (beide METAKEM GmbH). Das Katalysatormaterial (Metallgehalt 15 g/m²) war jeweils zusammen mit Titanoxid auf Titanblech geträgert. Diese Mischmetalloxide werden häufig als dimensions-stabile Anoden (DSA) eingesetzt.

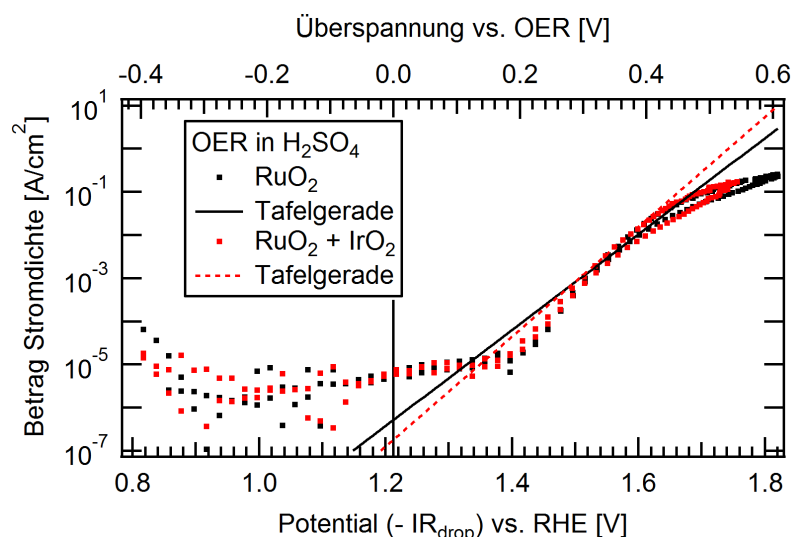


Abbildung 4.7.: Logarithmische Auftragung der Stromdichte der OER an kommerzieller RuO_2 - und RuO_2 - IrO_2 -Elektrode. Die Vorschubgeschwindigkeit ist variabel zwischen 0,5-1,5 mV/s. Das Potential ist widerstandskorrigiert aufgetragen.

In Abbildung 4.7 ist die elektrochemische Messung der beiden Elektroden in Schwefelsäure dargestellt. Das Potential ist wie in Kapitel 4.2 um den seriellen Widerstand korrigiert. Beide Elektroden zeigen ein

nahezu identisches Verhalten. Für die OER bei 6 mA/cm^2 ergibt sich aus der Messung eine Überspannung von 310 mV.

Wie auch bei der HER lassen sich die Parameter Austauschstromdichte und exponentieller Faktor ermitteln. Für RuO_2 ergibt sich $8 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ und 90 mV/Dekade. Die Mischung aus Ru- und Ir-Oxid ergibt mit $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ und 100 mV/Dekade annähernd die gleichen Werte. Lyons et al. untersuchten ähnliche Ru-Ir-Mischelektrode mit rotierender Scheibenelektrode und konnten zwei Bereiche verschiedener Steigung unterscheiden (40 mV/Dekade und 140 mV/Dekade in Tafelauftragung). [77] In der Messung der Elektroden von METAKEM sind die Bereiche nicht klar zu trennen, sondern es ergibt sich ein mittlerer exponentieller Faktor der beiden Bereiche.

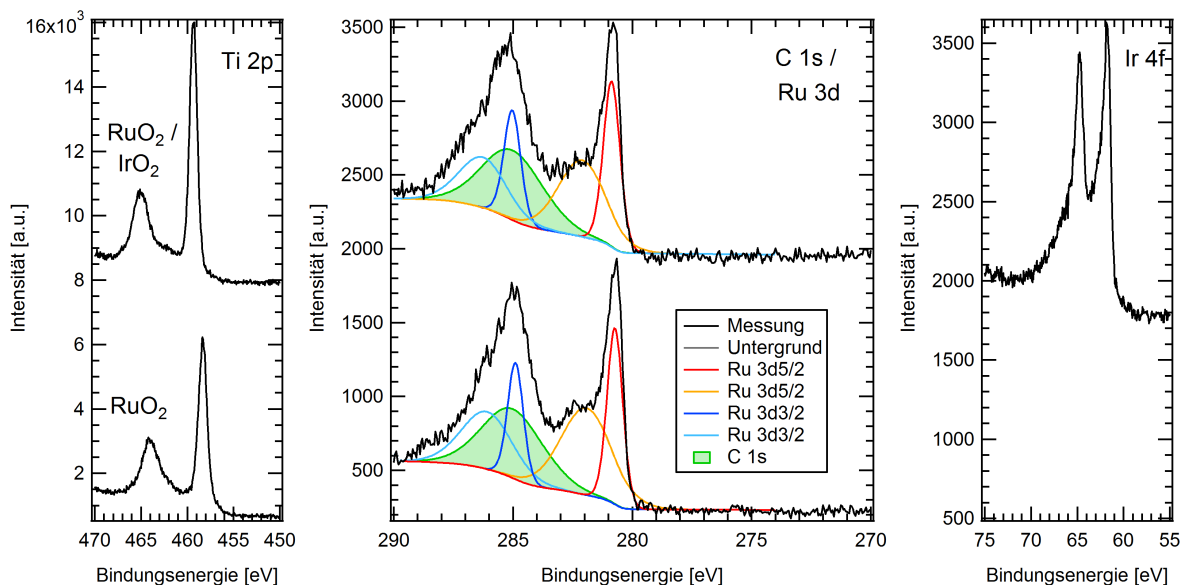


Abbildung 4.8.: XP-Spektren der kommerziellen RuO_2 - (unten) und $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ -Elektrode (oben).

Eine XPS-Messung der Metakem-Elektroden nach wenigen elektrochemischen Messungen offenbart eine geringe Bedeckung des Katalysators auf dem Titanträger (Abbildung 4.8). Die quantitative Analyse zeigt, dass der Anteil an Titan auf der Oberfläche um den Faktor 4 höher ist als der Anteil der Edelmetalle. Folglich sind nur 20 % der Elektrodenoberfläche mit Katalysatormaterial bedeckt. Das genaue Verhältnis zwischen Katalysator und Titanoxid wird leider nicht vom Hersteller offengelegt. Es ist daher anzunehmen, dass eine Elektrode mit einem höheren Anteil an Ru oder Ir an der Oberfläche eine niedrigere Überspannung für die OER zeigen sollte.

4.4 Effizienz von Pt-modifizierten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen in der PEC

Aus den Messungen der Halbzellen (platin-beschichtete Silberfolie für die HER und RuO_2 für die OER) lässt sich zunächst abschätzen, wo der Arbeitspunkt für die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle in einer PEC zur Wasserelektrolyse liegen wird. Aus dem Elektrodenpotential für die Wasserspaltung (1,23 V), den Überspannungen der HER (80 mV) und der OER (310 mV) ergibt sich die benötigte Spannung von 1,62 V bei einer Stromdichte von 6 mA/cm^2 . Ein Vergleich mit der photovoltaischen Kennlinie der a-Si:H/a-Si:H-Zelle (Abbildung 4.3) zeigt, dass die notwendige Spannung höher ist als der MPP der Solarzelle (1,57 V).

Die Solarzelle würde somit bei 1,62 V nur eine Stromdichte von 5,5 mA/cm² erzeugen (einmal abgesehen davon, dass dann die Überspannungen etwas sinken würden). Unter der Annahme einer faradayschen Effizienz von 100 % ist somit eine Licht-zu-Wasserstoff (STH)-Effizienz von 6,8 % möglich.

Um zu untersuchen inwiefern sich diese Effizienz auch real umsetzen lässt, wurden a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen mit Ag Rückkontakt aus Kapitel 4.1 (13b-141) durch eine Sputterabscheidung mit Platin modifiziert. Die Abscheidung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei den Experimenten mit Platin auf Silberfolie (vgl. Kapitel 4.2).

Die Tandemzellen wurden in 2-el-Geometrie gegen die RuO₂-Elektrode aus Kapitel 4.3 gemessen. Der experimentelle 2el-Aufbau in der Teflonwanne ist in Kapitel 3.3 beschrieben. Die Messungen wurden in 1 M H₂SO₄ unter AM1.5 mit dem Sonnensimulator durchgeführt.

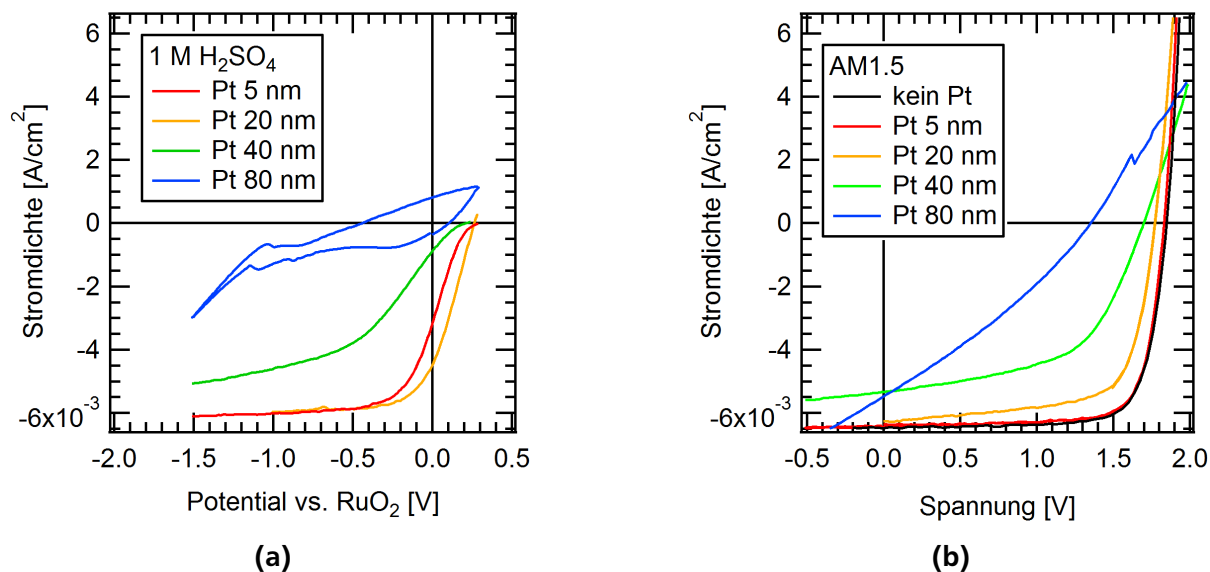


Abbildung 4.9.: (a) Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen in 1 M H₂SO₄ unter AM1.5. Die Messungen erfolgten in 2el-Anordnung mit RuO₂-Gegenelektrode. (b) Photovoltaische Messung der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen unter AM1.5 nach Platinabscheidung.

In Abbildung 4.9a sind die Zyklovoltammogramme der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen mit unterschiedlicher Platinmenge gezeigt. Aus den Experimenten mit Silberfolie (Kapitel 4.2) wäre zu erwarten gewesen, dass sich mit zunehmender Schichtdicke des Platins die Kennlinie der PEC aufgrund der reduzierten Überspannung für die HER in positive Richtung verschiebt. Eine Verbesserung der PEC ist allerdings nur bis zu einer nominellen Schichtdicke von 20 nm zu erkennen. Bei einer größeren Menge an Platin schiebt die Kurve deutlich zu niedrigeren Potentialen und Stromdichten.

Dieses zunächst unerwartete Verhalten ist auf eine Degradation der Solarzelle während des Sputterprozesses zurückzuführen. Dies zeigt sich deutlich in den photovoltaischen Kennlinien der Zellen nach Platinabscheidung in Abbildung 4.9b. Es kommt zu einer Reduzierung des Füllfaktors und der Photospannung. Die Solarzelle mit 80 nm Pt ist soweit degradiert, dass sie mit 1,4 V nicht mehr genügend Spannung erzeugt, um Wasser zu spalten.

Trotz der leichten Degradation zeigt die Probe mit 20 nm Platin in der PEC eine Kurzschlussstromdichte von 4,5 mA/cm². Dies bedeutet eine STH-Effizienz von 5,5 %. Der experimentelle Wert liegt somit über

einen Prozentpunkt niedriger als die eben vorgenommene Schätzung, was der leichten Degradation der Solarzelle und der geringen Platinmenge zugeschrieben wird.

Um die Effizienz zu erhöhen, wurden weitere Abscheidungsverfahren für Platin untersucht. Zum einen erfolgte die Abscheidung elektrochemisch durch Reduktion von Platintetrachloroplatinat aus 0,5 M H_2SO_4 + 0,5 mM K_2PtCl_4 (-1 V vs. RHE für 20 min). Zum anderen wurde Platin in einer Apparatur zur Clusterherstellung der AG Schäfer abgeschieden. Hierbei werden Platinatome durch einen Sputterprozess erzeugt, anschließend kommt es durch rapides Abkühlen zur Nukleation der Platinatome in der Gasphase. Es kommt hier zu einer Abscheidung von mehratomigen Platinclustern auf der Probe. [78] Als weitere Photoelektrode wurde eine unbehandelte Tandemzelle benutzt, auf die ein Silberblech mit Platin befestigt wurde. Es handelte sich um die Probe aus Kapitel 4.2 mit 200 nm Platin.

Das Ziel war die Erhöhung der Platinmenge ohne dabei die Solarzelle zu schädigen. Messungen in Abbildung 4.10 zeigen, dass eine weitere Steigerung der Effizienz der Zellen mit diesen Methoden nicht erzielt werden kann. Die Kennlinien der Proben sind nahezu gleich zu der Probe mit 20 nm gesputtertem Platin. Nur die Probe aus der Apparatur zur Clusterherstellung zeigt eine niedrigere Effizienz, die sowohl durch eine Degradation der Solarzelle als auch durch eine schlechte Anbindung der Pt-Cluster an den Rückkontakt hervorgerufen werden kann.

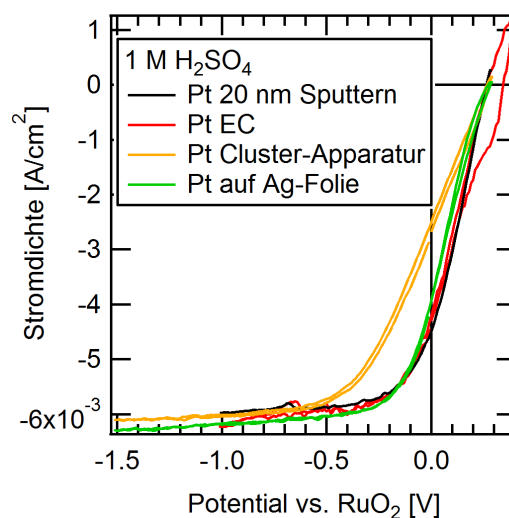


Abbildung 4.10.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen in 1 M H_2SO_4 unter AM1.5. Die Messungen erfolgten in Zel-Anordnung mit einer RuO_2 -Gegenelektrode.

Zusammenfassend wird die oben gemachte Abschätzung bestätigt, dass die Spannung am MPP der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen zu gering ist, um optimal in einer PEC für die Wasserspaltung eingesetzt zu werden. Es genügt jedoch eine Erhöhung der Photospannung im Bereich von 100 mV, um die Stromdichte und damit den Wirkungsgrad drastisch zu steigern. Die Photospannung der Tandemzellen ist demnach in Hinblick auf die verwendeten Katalysatoren etwas zu gering. Gleichbedeutend könnte eine vergrößerte Oberfläche der Katalysatoren zu einer Reduzierung der Überspannung führen. Den Vorteil, einen höheren Photostrom als eine Tripelzelle zu generieren, kann die Tandemzelle unter den gegebenen Bedingungen nicht nutzen.

Die Kombination einer Solarzelle aus Dünnschichtsilizium mit Edelmetallkatalysatoren wurde bereits von einigen Gruppen untersucht. [12, 13, 15] Die Wirkungsgrade (STH) variieren bei diesen Arbeiten von 3 bis 7,8 %, wobei ausschließlich Tripelzellen verwendet wurden. Da die Photospannung der Tripelzellen im Vergleich zum nötigen Potential der Wasserspaltung sehr hoch ist, spielen Unterschiede in der Überspannung der HER und OER keine große Rolle. Ausschlaggebend für die Effizienz ist der Photostrom, den die Tripelzelle liefern kann.

Der große Überschuss an Spannung einer Tripelzelle kann auch genutzt werden um alternative Katalysatoren anzuwenden. Reece et al. verwendete eine NiMoZn-Legierung (HER) und einen Co-Phosphat-Komplex (OER) anstatt der Edelmetalle. [79] Die Wasserspaltung benötigte eine Überspannung von 650 mV (4 mA/cm^2) mit diesen Katalysatoren und das System erreichte eine STH-Effizienz von 5 %. Als weitere Katalysatormaterialien wurden auch $\text{Co}_{0,73}\text{Mo}_{0,27}$ (HER) und $\text{NiFe}_{0,19}\text{O}_{2,2}$ (OER) untersucht. [14] Damit konnte die Überspannung auf Werte $< 510 \text{ mV}$ reduziert werden. Das System erreichte mit einer etwas leistungsfähigeren Tripelzelle einen Wirkungsgrad (STH) von beachtlichen 7,5 %.

Die hohen Wirkungsgrade von 7,8 [12] und 7,5 % [14] werden hauptsächlich durch die photovoltaische Charakteristik der Tripelsolarzellen ermöglicht. Die Solarzellen erzeugen einen Kurzschlussstrom von $6,6\text{-}6,7 \text{ mA/cm}^2$ und generieren damit einen höheren Photostrom als die hier verwendete Solarzelle. Es wurde jedoch gezeigt, dass a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle Kurzschlussstromdichten von über 8 mA/cm^2 erreichen können. [67] Es ist daher zu erwarten, dass die im Rahmen dieses Projekt entwickelten Solarzellen nach fortgeschrittener Optimierung einen höheren Wirkungsgrad in der PEC erreichen können.

Wie oben beschrieben ist beim Sputterprozess eine starke Degradation der Solarzelle beobachtet worden, obwohl der Silberrückkontakt mit einer Dicke von ca. 700 nm die darunterliegenden Solarzellen ausreichend schützen sollte. Daher sollen im Folgenden einige mögliche Ursachen diskutiert werden.

Die Proben wurden vor der Abscheidung mit einer organischen Schutzschicht maskiert, so dass der Frontkontakt, die Kanten und der Bereich ohne Silberrückkontakt mit dem Lack bedeckt war. Ein direkter Kurzschluss durch die Platinschicht sollte daher ausgeschlossen werden können.

Eine Temperatur von über 160°C führt zu einer Schädigung der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen. Obwohl die Sputterabscheidung bei Raumtemperatur erfolgte, könnte sich die Solarzelle durch das Plasma erwärmen. Allerdings ist eine starke Erwärmung der Proben unwahrscheinlich, da der Target-Proben-Abstand mit 20 cm relativ groß war und die Abscheidung von Platin lediglich 10 Minuten beanspruchte.

Ein typischer Degradationsmechanismus für Dünnschichtsolarzellen ist der Staebler-Wronski-Effekt (SW). [80, 81] Durch Anregung mit UV-Licht werden bestimmte Bindungen im amorphen Silizium gebrochen und die Leitfähigkeit durch die höhere Defektdichte herabgesetzt. Es ist zwar nicht auszuschließen, dass UV-Licht während der Abscheidung die Solarzellen schädigt, allerdings sollte dies nicht so drastisch in der Kennlinie in Erscheinung treten. [82] Die SW-Defekte sind zudem reversibel und können durch eine Temperaturbehandlung ausgeheilt werden. Eine solche Temperaturbehandlung (160°C für 30 min in Stickstoffatmosphäre) hatte allerdings keinen Einfluss auf die Kennlinie der Solarzellen. Es ist daher auszuschließen, dass der SW der Grund für die hier beobachtete Degradation der Solarzellen ist.

Eine weitere Einwirkung des Sputterprozesses auf die Probe ist der Beschuss mit geladenen Teilchen. Dies kann zu einer Aufladung der Probenoberfläche führen. Fan et al. beobachteten eine Schädigung von a-Si:H-Solarzellen während der Sputterabscheidung des Rückkontakts. [83] Sie führten dies auf ein

Aufladen der Solarzelle durch den Beschuss mit geladenen Teilchen zurück, das letztendlich zu elektrischen Durchbrüchen in der Solarzelle und zu ihrer Schädigung führt. Das Potential der Tandemzellen war während der Pt-Abscheidung schwebend. Da sich die Probe durch Aufladung vor weiterem Ionenbeschuss schützen sollte, wäre eine fortwährende Schädigung der Solarzelle in Abhängigkeit mit der Abscheidedauer eher nicht zu erwarten.

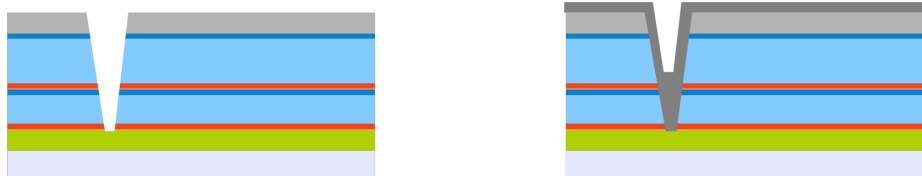


Abbildung 4.11.: Erzeugung eines Kurzschlusses in der Tandemsolarzelle bei der Sputterabscheidung durch Auffüllen eines Lochs mit Platin.

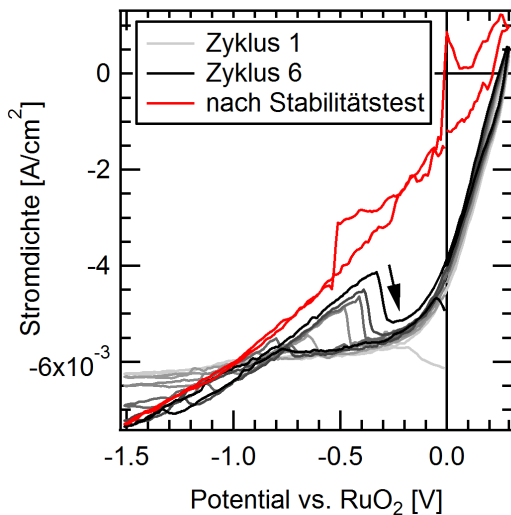
Eine einfache Erklärung für die Schädigung der Solarzellen wären Löcher in dem Schichtsystem, die bei der Abscheidung mit Platin aufgefüllt werden und so Kurzschlüsse in der Zelle verursachen (Abbildung 4.11). Löcher können in der Schicht während des Herstellungsprozesses durch Partikel auf dem Substrat oder durch den Wachstumsprozess an sich entstehen. [84] Sie können auch durch Kratzer zum Beispiel beim Brechen der Solarzellen hervorgerufen werden. Es konnte jedoch durch Elektronenmikroskopie keine Nachweise für Löcher in der Schicht gefunden werden.

Löcher und elektrische Durchbrüche sind Schädigungen die in Solarzelle nur an bestimmten Punkten auftreten und nicht die gesamte Halbleiterstruktur betreffen. Durch die niedrige Leitfähigkeit entlang der a-Si:H-Schichten, bleiben diese Schädigungen lokal isoliert. Sie können erst durch den metallischen Rückkontakt, der eine sehr hohe laterale Leitfähigkeit besitzt, Einfluss auf die gesamte Solarzelle nehmen. Ein nichtmetallischer Rückkontakt mit einer niedrigeren lateralen Leitfähigkeit als Ersatz für den Silberrückkontakt kann somit die Degradation der Solarzelle verhindern. Ein möglicher Ansatz wird in Kapitel 5 vorgestellt.

4.5 Stabilität der Photodioden während der elektrochemischen Messung

Neben einer hohen STH-Effizienz ist natürlich auch die Stabilität und die Standzeit der PEC von großem Interesse. Ein sehr häufig anzutreffendes Phänomen während einer elektrochemischen Messung mit Tandemzellen, die einen Silberrückkontakt besitzen, ist in Abbildung 4.12a zu sehen. Beim Abfahren des Potentialbereichs, bei dem es zur HER kommt, sind starke Sprünge in der Stromdichte zu erkennen. Die Ursache ist die Gasentwicklung an der Elektrode, die den Silberrückkontakt partiell von der Solarzelle abhebt. Nachdem die Gasblasen verschwinden wird der Kontakt zwischen Silberschicht und Solarzelle wieder hergestellt und das ursprüngliche Verhalten ist zu sehen. Dieser Prozess reduziert fortwährend die Haftung der Silberschicht, bis sie von der Solarzelle delaminiert (vergleiche Abbildung 4.12b). Die Zeit, die benötigt wird, bis es zum Ablösen der Schicht kommt ist stark unterschiedlich bei den Proben.

Da die Solarzellen vor der Abscheidung des Silberkontaktes kurzzeitig Luft ausgesetzt sind, ist anzunehmen, dass die Silberschicht auf eine leicht oxidierte Siliziumoberfläche abgeschieden wird. Silber



(a)



(b)

Abbildung 4.12.: (a) Zyklovoltammogramm von a-Si:H/a-Si:H/Ag/Pt in 1 M H₂SO₄ unter AM1.5. Messung in Zell-Anordnung gegen RuO₂-Elektrode. Der Pfeil zeigt die Scanrichtung an. (b) Tandemsolarzelle nach elektrochemischer Messung. Am Rand ist die blaue Schutzschicht zu sehen, die um die Ränder des Silberrückkontakts aufgetragen ist. Die Enthaftung der Silberschicht ist an den Falten in der Mitte zu erkennen.

weist als Edelmetall nur eine sehr geringe Haftung auf oxidischen Oberflächen auf, womit ein leichtes Ablösen der Sicht verständlich ist. [85, 86] Eine Gasentwicklung auf der Außenfläche würde jedoch die Silberschicht mechanisch nicht stark belasten. Eine Vorschädigung in der Silberschicht ist daher nötig, damit die Gasentwicklung zu einer Delamination der Schicht führt. Eine Oxidation der freigelegten Siliziumoberfläche würde die Haftung weiter reduzieren und ein schnelles Ablösen begünstigen. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 4.13 veranschaulicht. Für den Einfluss einer Vorschädigung spricht auch die stark unterschiedlichen Degradationszeiten der einzelnen Proben. Die mechanische Belastung, die beim Anpressen der Solarzellen gegen den O-Ring aufgebracht wird, begünstigt ebenfalls ein schnelles Ablösen des Rückkontakts. Die Standzeit von Proben, die statt des O-Rings mit der organischen Schutzschicht abgedichtet werden, ist im Schnitt länger.

Für eine systematische Untersuchung der Stabilität eignet sich der Aufbau der Photoelektrode mit Silberrückkontakt nicht, da das Enthaften des Rückkontakts sehr abrupt und schwer vorhersagbar ist. Eine Verbesserung der Haftung des Rückkontakts oder ein Austausch der Silberschicht ist daher notwendig, um die Zuverlässigkeit der Proben zu erhöhen und Stabilitätsmessungen durchführen zu können.

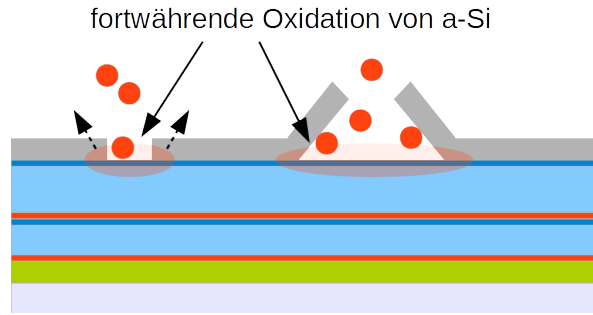


Abbildung 4.13.: Möglicher Schädigungsmechanismus der Tandemzellen mit Silberrückkontakt. Ablösung des Silberrückkontakts durch Gasblasenentwicklung an einem Loch in der Schicht. Der oxidative Angriff des Elektrolyten schwächt die Haftung noch weiter und begünstigt die schnelle Ablösung der Schicht.

4.6 Vergleich der Einzelteile der PEC mit der Charakteristik der gesamten PEC

In den vorigen Kapiteln wurde das Verhalten der drei einzelnen Bestandteile (photovoltaische Zelle, Kathode und Anode) und der vollständige PEC gezeigt. Ein direkter Vergleich der Einzelteile mit dem Gesamtsystem wurde noch nicht durchgeführt. In dem zu Beginn vorgestellte Modell der PEC (Abbildung 4.1) besteht die vollständige PEC aus einer Serienschaltung der Einzelkomponenten. Daher lässt sich die Kennlinie der PEC aus den Einzelmessungen berechnen.

Aufgrund der Serienschaltung ergibt sich, dass die Stromstärke in allen Elementen gleich groß ist. Deshalb ist das von außen angelegte Potential U_{PEC} der vollständigen PEC gleich der Summe aller Potentiale der Teile bei einer bestimmten Stromdichte j . Die Indizes stehen für die photovoltaische Kennlinie (PV), die anodische Halbzelle (A) und die kathodische Halbzelle (K). R ist der ohmsche Widerstand des Elektrolyten.

$$U_{PEC}(j) = U_{PV}(j) - U_A(-j) + U_K(j) + j \cdot R \quad (4.2)$$

Es werden zunächst die Kennlinie der Kathode und der Anode miteinander kombiniert und mit einer 2-el-Messung der beiden Elektroden verglichen. In Abbildung 4.14a sind die 3-el-Messung der Silberfolie mit Platin (200 nm gesputtert) und die 3-el-Messung der RuO_2 -Gegenelektrode dargestellt, die in Kapitel 4.2 bzw. 4.3 diskutiert wurden. Aus diesen beiden Messungen lässt sich durch seriell Ver-schalten die Kennlinie der vollständigen elektrochemischen Zelle berechnen (siehe Abbildung 4.14b). Hierzu wird die Gleichung 4.2 angewandt, wobei hier die photovoltaische Kennlinie vernachlässigt wird ($U_{PV} = 0$). Bei der Rechnung wird ein ohmscher Widerstand von $5,4 \, \Omega$ berücksichtigt, der für die 2-el-Anordnung für 1 M H_2SO_4 mit Impedanzspektroskopie ermittelt wurde. Daneben zeigt diese Abbildung eine durchgeführte 2-el-Messung dieser beiden Elektroden in 1 M H_2SO_4 .

Die 2-el-Messung zeigt im Gegensatz zur Rechnung eine Hysterese. Sie wird durch ausgeprägte Adsorptionsvorgänge auf Platin und RuO_2 hervorgerufen, die durch die relativ hohe Scan-Geschwindigkeit von 50 mV/s deutlich in Erscheinung treten. Die der Rechnung zugrundeliegenden Messungen der Halbzellen wurden bei niedrigen Scan-Geschwindigkeiten, unter quasi stationären Bedingungen vermessen,

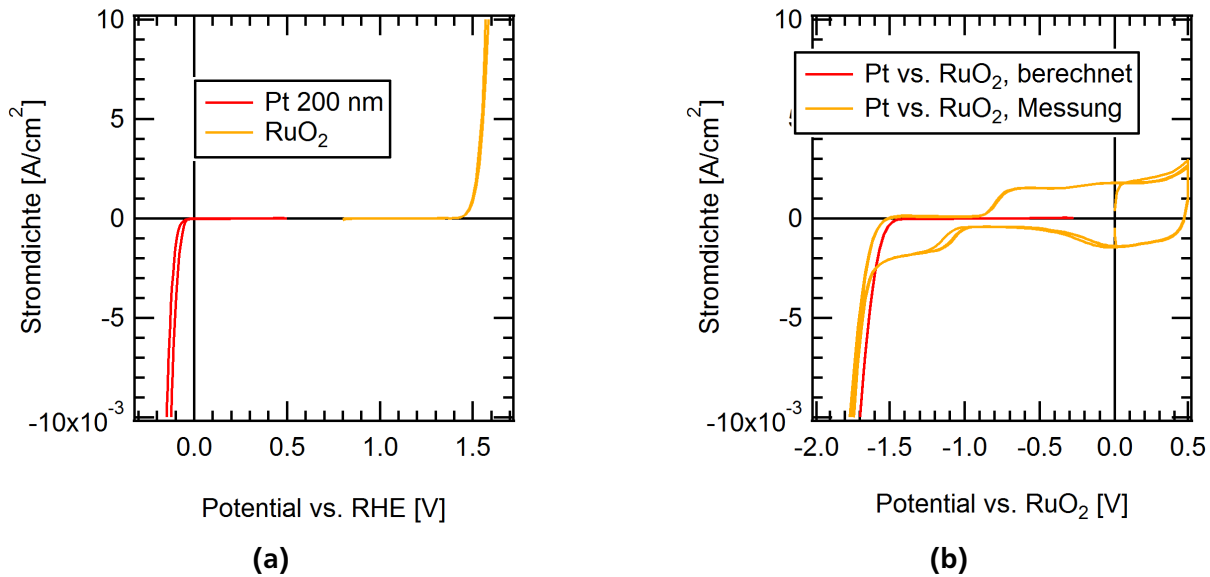
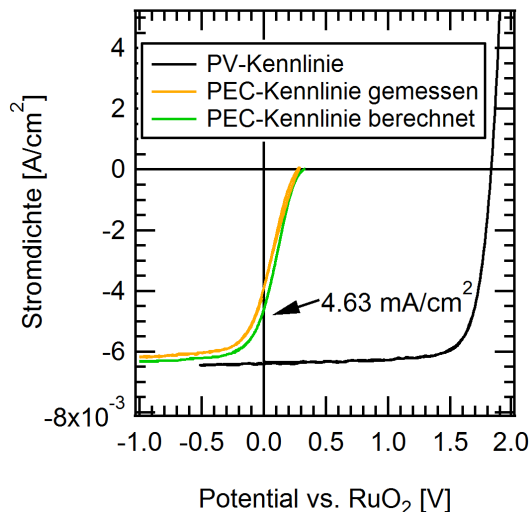


Abbildung 4.14.: (a) 3-el-Messung von Platin (200 nm) auf Silber und der RuO₂-Elektrode in 1 M H₂SO₄. Die Messung erfolgte bei einer Scan-Geschwindigkeit von ca. 1 mV/s. (b) 2-el-Messung von Platin (200 nm) auf Silber gegen RuO₂-Elektrode in 1 M H₂SO₄ und berechnete Kennlinie aus Halbzellenmessungen. Die Messung erfolgte bei einer Scan-Geschwindigkeit von 50 mV/s.

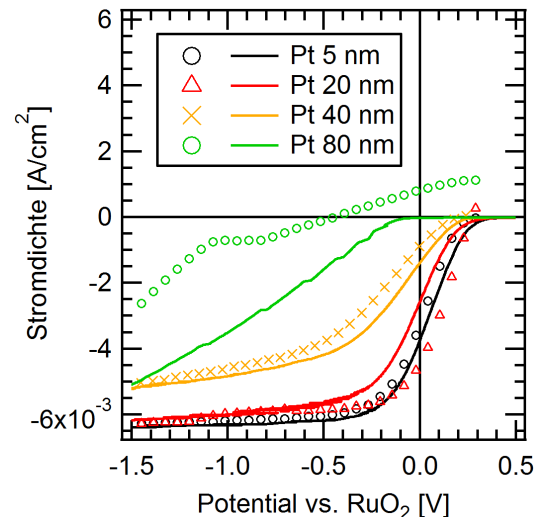
weshalb hier die Absorptionsvorgänge nicht sichtbar sind. Darüber hinaus ist der Strom bei der 2-el-Messung um 60 mV zu kathodischen Potentialen verschoben, was zwei Ursachen haben kann: Zum einen deutet die Hysterese, die bei der Messung der Pt-beschichteten Silberelektroden zwischen negativer und positiver Scanrichtung beobachtet wird, darauf hin, dass die Scangeschwindigkeit das Elektrodenpotential der HER beeinflusst. Zum anderen kann der Unterschied auch durch eine Alterung der Elektroden hervorgerufen werden. Es bleibt festzuhalten, dass die Berechnungen mit den Halbzellen-Messungen die Effizienz einer PEC überschätzen.

Für die Berechnung der Kennlinie der PEC wird nun die photovoltaischen Charakteristik der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle berücksichtigt und mit der 2-el-Messung von Pt gegen RuO₂ kombiniert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.15a dargestellt, die zum Vergleich die Messung der PEC mit Tandemzelle und befestigter Silberfolie mit Pt (aus Abbildung 4.10) zeigt. Die berechnete Kennlinie überschätzt mit 4,6 mA/cm² ($\hat{=}$ 5,7 % STH) geringfügig den Kurzschlussstrom. Sie zeigt jedoch ansonsten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung.

In einem weiteren Schritt werden die Messungen der Silberfolien und Tandemzellen verwendet, auf denen durch Sputterabscheidung unterschiedliche Platinmengen abgebracht wurden (vergleiche Kapitel 4.2 und 4.4). Die Messungen der PEC mit den Tandemzellen zeigten eine starke Degradation der photovoltaischen Zellen nach der Sputterdeposition. Da die photovoltaischen Kennlinien der Solarzellen nach der Sputterabscheidung von Platin bekannt sind, lassen sich auch hier die PEC-Kennlinien in 2-el-Anordnung in gleicher Weise berechnen. Dies ist in Abbildung 4.15b dargestellt. Neben den Halbzellen und der photovoltaischen Kennlinie ist hier ebenfalls der Widerstand der Messzelle berücksichtigt. Die Simulationen folgen recht gut dem Kurvenverlauf der gemessenen Kennlinien der PEC, wenn von



(a)



(b)

Abbildung 4.15.: (a) Gemessene und berechnete Kennlinie einer PEC mit a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle aus der gemessenen Kennlinie des 2el-Aufbaus. (b) 2-el-Messung von Pt beschichteten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle gegen RuO₂ aus Kapitel 4.4 (Symbole) und berechnete Kennlinie dieser PEC aus den photovoltaischen Kennlinien der Tandemzellen nach Pt-Anschiedung, 3-el-Messungen der Pt-beschichteten Silberelektroden und der 3-el-Messung der RuO₂ Gegenelektrode (Linien).

der Messung der Probe mit 80 nm Platin abgesehen wird, die am stärksten durch den Sputterprozess degradiert ist.

Der Unterschied zwischen der Rechnung und der Messung liegt im Bereich von 200 mV. Es lässt sich jedoch kein Trend erkennen, ob die Rechnung die Leistung der PEC in Hinblick auf die Beobachtung in Abbildung 4.14b überschätzt. Es treten hier wahrscheinlich noch weitere Unterschiede zwischen den Einzelmessung und der Messung der PEC auf. So kann eine veränderte Betriebstemperaturen zwischen der photovoltaischen und der photoelektrochemischen Messung Einfluss auf die Kennwerte der Solarzellen haben. [87, 88] In der PEC steigt die Temperatur der Solarzelle nur langsam, da sie im Gegensatz zur photovoltaischen Messung durch den Elektrolyt gekühlt wird. Die unterschiedliche Rauheit der Solarzelle (10 nm RMS, Rasterkraftmikroskop) und der Silberfolie (200 nm RMS, Rasterkraftmikroskop) kann auch mitverantwortlich für die Diskrepanz sein, da sie zu unterschiedlichen aktiven Oberflächen des Katalysators führen kann.

Die dennoch gute Übereinstimmung von Rechnung und Messung zeigt, dass die Kennlinie der PEC mit Kenntnis der Einzelbestandteile vorhersagbar ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass aus der Kennlinie der PEC Rückschlüsse auf das Verhalten der Einzelkomponenten gezogen werden können. Das rechnerische Zusammenfügen und Zerlegen ist daher ein sehr wichtiges Werkzeug für das Verständnis einer PEC.

4.7 Impedanzmessungen der Tandemsolarzelle

In der elektrochemischen Charakterisierung von Halbleiterelektroden ist die Impedanzspektroskopie eine wichtige Methode, um Informationen über Transportprozesse zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten aufzuklären. [89, 90, 91, 92] Das Verhalten der PEC mit der Tandemsolarzelle wird in diesem Kapitel exemplarisch anhand der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle (13b-049) mit Silberrückkontakt dargestellt.

Die Charakterisierung erfolgte sowohl ohne Elektrolyt als auch in 0,1 M H_2SO_4 im Dunkeln. Als weitere Referenz wurde Silberfolie (99.998 %, Alfa Aesar GmbH & Co KG) auf gleiche Weise in 0,1 M H_2SO_4 vermessen. Die Silberfolie wurde vor der Messung in 30 %-iger HNO_3 geätzt.

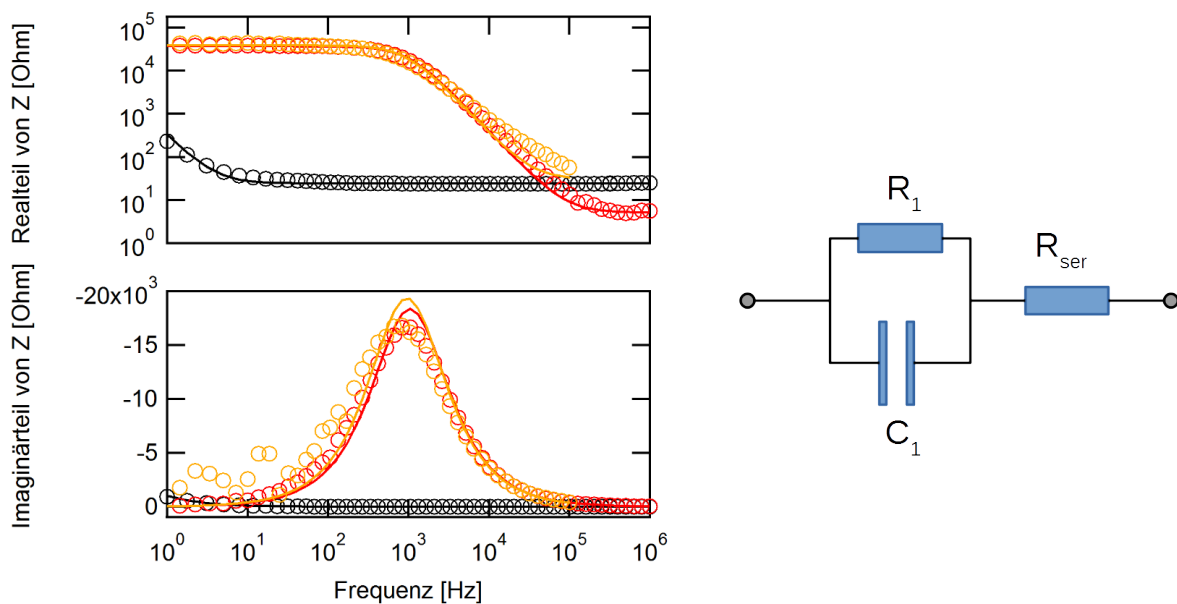


Abbildung 4.16.: Ergebnisse der Impedanzanalyse (Symbole) und Fits (Linien) der Silberfolie in 0,1 M H_2SO_4 (schwarz), der photovoltaischen Messung der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle (rot) und der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle in 0,1 M H_2SO_4 (orange). Die Messungen erfolgten im Dunkeln. Rechts ist das verwendete Ersatzschaltbild zu sehen.

Analog zu Kapitel 4.6 wird versucht, die elektrochemische Messung der Tandemzelle als serielle Schaltung der Tandemzelle ohne Elektrolyt und der Messung der Silberfolie in 0,1 M H_2SO_4 zusammenzusetzen. Es wird hier die Situation bei einer Stromstärke von -20 nA verglichen. Ein Bezug auf eine Stromdichte kann hier leider nicht durchgeführt werden. Der Grund hierfür ist, dass die Fläche der Tandemzelle im Dunkeln durch den 1 cm^2 großen Silberrückkontakt definiert wird. Die elektrochemische Grenzfläche ist durch den O-Ring ($0,5 \text{ cm}^2$) jedoch kleiner.

Die Silberfolie zeigt bei niedrigen Frequenzen (um 1 Hz) eine kleine Änderung in der Impedanz, die auf den Ladungstransfer über die Helmholtzschicht zurück geführt wird. Ansonsten zeigt das Spektrum der Silberelektrode lediglich den konstanten ohmschen Widerstand der elektrochemischen Zelle von 24Ω .

Das Impedanzspektrum der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle ohne Elektrolyt zeigt eine Phasenverschiebung bei 1 kHz. Bei hohen Frequenzen stellt sich ein konstanter Widerstand ein. Das Spektrum lässt

sich mit einem einfachen RC-Glied (R_1 und C_1) mit serielltem Widerstand anpassen. Der Widerstand R_{ser} beträgt $5\ \Omega$ und ist damit erwartungsgemäß etwas kleiner als der interne serielle Widerstand der Tandemzelle, der aus der photovoltaischen Kennlinie der Zelle unter Licht bei U_{OC} berechnet wurde ($11 \pm 1\ \Omega\text{cm}^2$).

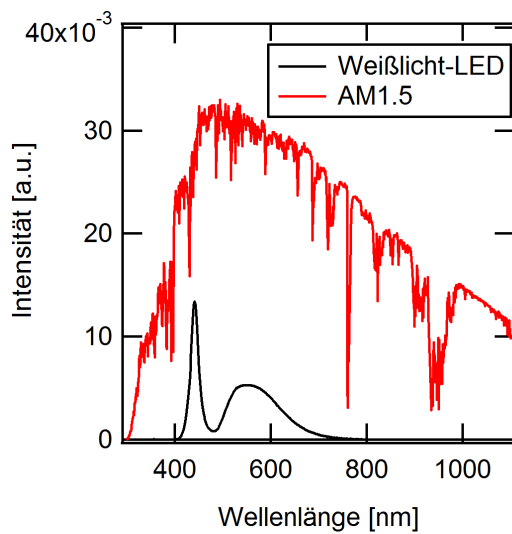
Aus der Anpassung des Modells ergibt sich für R_1 ein Widerstand von $37\ \text{M}\Omega$. Dieser ist deutlich größer als der Parallelwiderstand der Solarzelle unter Licht ($2,5 \pm 0,6\ \text{M}\Omega\text{cm}^2$), was jedoch auch nicht verwunderlich ist, da die Werte unter Licht und im Dunkeln nur näherungsweise miteinander vergleichbar sind. Die Kapazität C_1 beträgt $4\ \text{nF}$ und wird als Kapazität der beiden p-i-n-Dioden gedeutet. Die erwartete Kapazität lässt sich mit der Formel eines Plattenkondensators $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$ abschätzen. ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und $A = 1\ \text{cm}^2$ ist die Fläche der Tandemsolarzelle. Aus der Permittivität von Si ($\epsilon_r = 11,7$) und der Dicke d (vergleiche Abbildung 4.2a) berechnet sich die Kapazität der a-Si:H-Diode zu $50\ \text{nF}$ und der $\mu\text{c-Si}$ -Diode zu $7\ \text{nF}$. In Serie ergibt sich eine Gesamtkapazität von $6\ \text{nF}$ für die Tandemzelle. Sie stimmt damit recht gut mit dem gefitteten Wert überein.

Die Messung der Tandemzelle im Elektrolyten zeigt eine große Übereinstimmung mit dem Spektrum der Solarzelle ohne Elektrolyt. Ein Einfluss der Silberelektrode und des Elektrolyten ist, bis auf den höheren seriellen Widerstand bei hohen Frequenzen, nicht erkennbar. Aus der elektrochemischen Impedanzanalyse der Tandemzelle lassen sich daher wohl nur Informationen über die p-i-n-Dioden der Solarzelle ermitteln, da ihre Impedanz das Spektrum im hier gewählten Messbereich dominiert. Bei einer nicht-metallischen Pufferschicht könnten aber durchaus zusätzliche Effekte durch zum Beispiel Raumladungszonen in der Pufferschicht sichtbar werden.

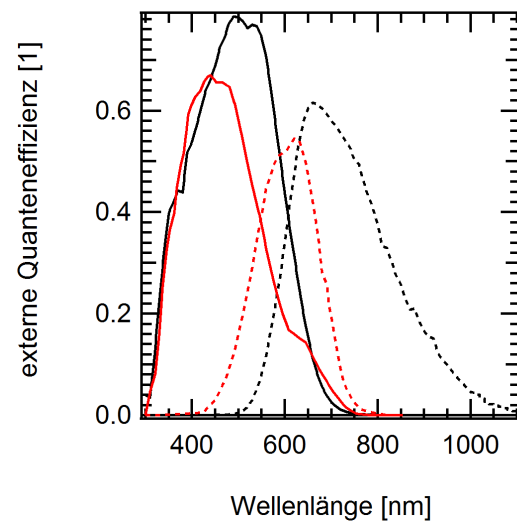
4.8 Kennlinien der Tandemzellen mit Weißlicht-LED

Für viele Untersuchungen der Tandemsolarzellen erwies sich die Weißlicht-LED des Zahner-CIMPS-Systems als sehr hilfreich. Da sie im Vergleich zu dem AM1.5-Spektrum des Sonnensimulators ein anderes Lichtspektrum erzeugt, wird hier das Verhalten der Tandemzellen mit der Weißlicht-LED dargestellt. Hierzu werden a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ - (13b-049) und a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzellen (13b-141) mit Silberrückkontakt verwendet. Auf eine a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle wird Platin elektrochemisch deponiert, um ein Referenzsystem für die Studien der Pufferschichten zu erzeugen. Die Abscheidung erfolgte in $0,1\ \text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\ \text{mM K}_2\text{PtCl}_4$ bei $1,67\ \text{V vs. RHE}$ für $60\ \text{s}$ unter Licht.

Die photovoltaischen Kennlinien der a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ - (Abbildung 4.18a) und der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle (Abbildung 4.18b) mit der weißen LED zeigen, wie zu erwarten, geringere Photospannungen und Kurzschlussstromdichten im Vergleich zu den Messungen mit dem Sonnenlichtsimulator bei AM1.5. Der Kurzschlussstrom der a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Zelle reduziert sich von $9,8$ auf $0,6\ \text{mA/cm}^2$. Die offene Klemmenspannung liegt mit $1,17\ \text{V}$ etwas niedriger als die Spannung bei AM1.5, die $1,36\ \text{V}$ beträgt. Die Kennwerte der a-Si:H/a-Si:H-Zelle reduzieren sich in etwas geringerem Umfang von $8,1$ auf $0,9\ \text{mA/cm}^2$ Kurzschlussstrom und von $1,86$ auf $1,70\ \text{V}$ offene Klemmenspannung.

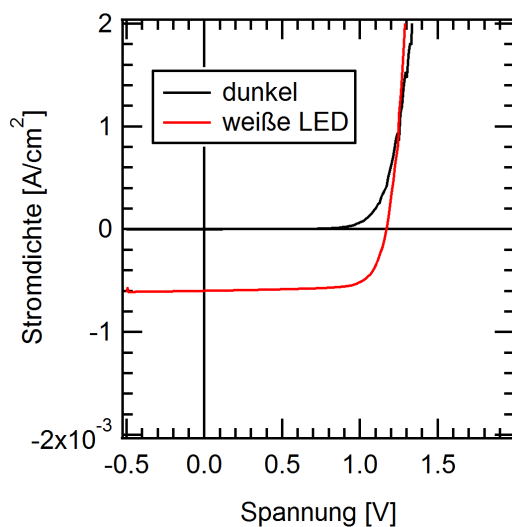


(a)

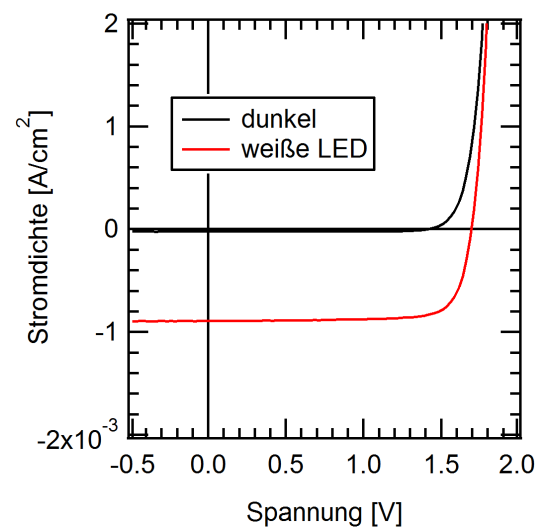


(b)

Abbildung 4.17.: (a) Sonnenlichtspektrum bei AM1.5 und Spektrum der Weißlicht-LED des Zahner-Cimps-Systems. (b) Externe Quanteneffizienz von a-Si:H/μc-Si:H (schwarz) und a-Si:H/a-Si:H (rot). Die obere Zelle (durchgezogene Linie) und die untere Zelle (gestrichelte Linie) sind getrennt dargestellt.

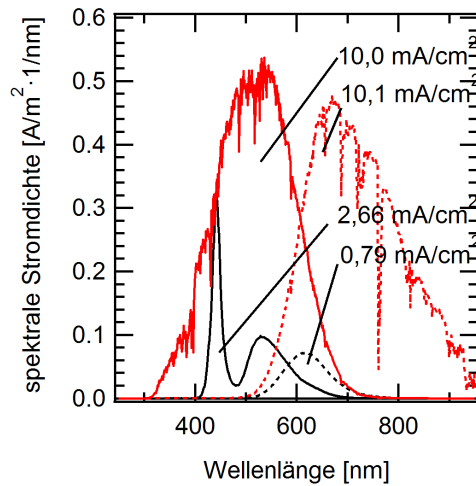


(a) a-Si:H/μc-Si:H-Tandemsolarzelle

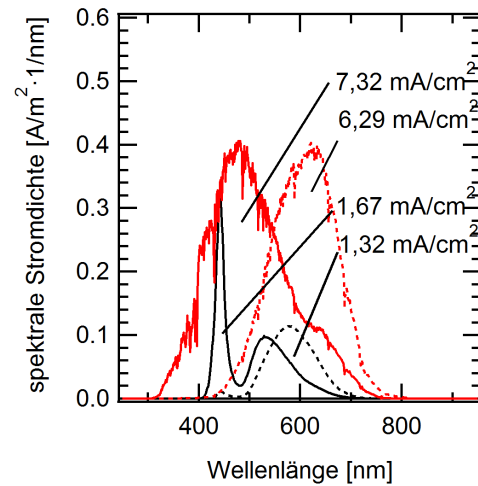


(b) a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle

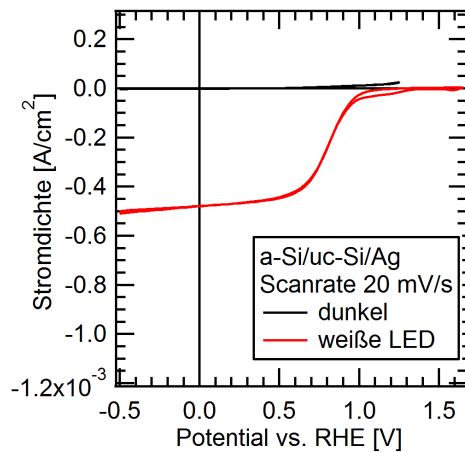
Abbildung 4.18.: Photovoltaische Kennlinien der Siliziumtandemzellen im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm^2)



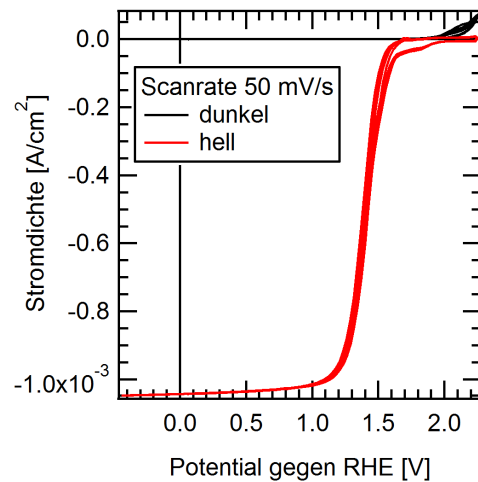
(a) a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle



(b) a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle



(c) a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemsolarzelle



(d) a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle

Abbildung 4.19.: (a)+(b) Spektrale Stromdichten der Einzelzellen der Tandemsolarzellen mit weißer LED (schwarz) und mit AM1.5-Spektrum (rot). Die obere Zelle (durchgezogene Linie) und die untere Zelle (gestrichelte Linie) sind getrennt dargestellt. (c)+(d) Zyklovoltammogramme der Tandemsolarzellen mit Silberkontakt in 0,1 M H_2SO_4 im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm^2)

Die unterschiedlichen Faktoren, um die sich der Photostrom reduziert, sind durch die unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeiten (Quanteneffizienz) der beiden Solarzellentypen bedingt. Die weiße LED erzeugt im Vergleich zu dem Sonnenspektrum Licht mit einem höheren Anteil im kurzwelligen Bereich. Die Faltung von Lichtspektrum der weißen LED mit der Quanteneffizienz der Tandemzellen (Abbildung 4.17b, Messungen in FZ Jülich) ergibt die spektral aufgelöste Photostrom-Generation der beiden Tandemzellentypen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der a-Si:H/ μ c-Si:H-Zelle die Photostromdichte von $0,79 \text{ mA/cm}^2$ der μ -Si-Diode der limitierende Faktor ist (Abbildung 4.19a). In der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle begrenzt ebenfalls die untere Zelle die Stromdichte mit $1,32 \text{ mA/cm}^2$ (Abbildung 4.19b).

Abbildungen 4.19c und 4.19d zeigen Zyklovoltammogramme der a-Si/ μ -Si-Tandemzelle und der a-Si:H/a-Si:H-Zelle mit Silber-Rückkontakt in 0,1 M Schwefelsäure. Die Kurven entsprechen annähernd

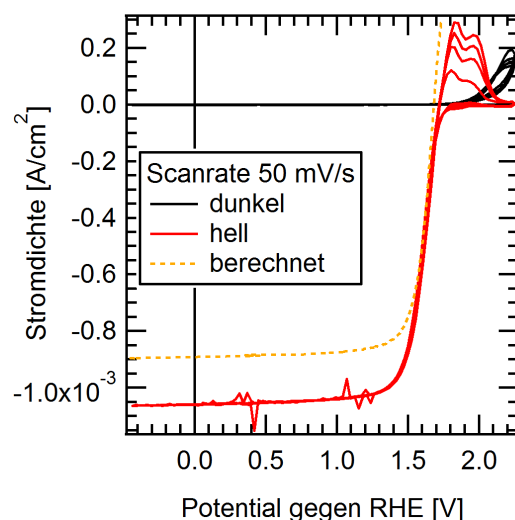


Abbildung 4.20.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle mit Silberrückkontakt nach elektrochemischer Platinabscheidung in 0,1 M H₂SO₄ im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm²)

dem, was nach einer Kombination der photovolatischen Kennlinien mit der HER an einer Silberelektrode zu erwarten ist. Durch die sperrende Wirkung der Solarzelle ist im Dunkeln praktisch kein kathodischer Strom zu erkennen. Der niedrige Strom in positiver Richtung ist durch die fehlende Gegenreaktion (Wasserstoffoxidation (HOR)) bedingt. Der anodische Strom bei 1,8 V vs. RHE im Dunkeln wird durch die OER hervorgerufen. Unter Licht ist der Einsatz des Photostroms durch die Überspannung an der Silberelektrode um 300 mV in negative Richtung verschoben. Die Stromdichten weichen allerdings etwas von den photovolatischen Werten ab (siehe Abbildungen 4.18b und 4.19). Der Unterschied der Stromdichten im Bereich von 10 % muss als Messungenauigkeit betrachtet werden.

Die Abscheidung von Platin auf die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle verschiebt den Einsatz des Photostroms um 200 mV in positive Richtung (siehe Abbildung 4.20). Dies ist gleichbedeutend mit der Reduktion der Überspannung der HER, die in Kapitel 4.2 zwischen einer Silberelektrode und einer Platinelektrode beobachtet wird. Wie in Kapitel 4.6 dargestellt, wird das Verhalten einer “optimalen” Photoelektrode in einer 3el-Anordnung berechnet. Hierzu wird die photovolatische Kennlinie der Tandemzelle mit weißer LED und die elektrochemische Messung des Platinblechs verwendet. Die Stromdichte der berechneten Kennlinie fällt aufgrund der Messunsicherheit etwas geringer aus. In Bezug auf die erzeugte Photospannung gibt es jedoch eine gute Übereinstimmung mit der Messung. In den folgenden Kapiteln über die Untersuchung der Pufferschichten wird daher die Messung von a-Si:H/a-Si:H/Ag:Pt in Abbildung 4.19 als Referenz für eine optimale a-Si:H/a-Si:H-Photoelektrode herangezogen.

4.9 Abschlussbetrachtung

Mit Hilfe der Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt wurde ein System zur lichtinduzierten Wasserspaltung aufgebaut. Die erreichten Wirkungsgrade entsprechen dem, was in der Literatur für vergleichbare Systeme publiziert wurde. Eine Faltung der elektrochemischen Kennlinien der verwendeten Edelmetall-

Katalysatoren mit der photovoltaischen Kennlinie der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle zeigt, dass das Potential der Tandemzellen in der PEC erschöpft ist. Eine geringfügige Erhöhung der Photospannung der Tandemzelle um 100 bis 200 mV könnte allerdings zu einem deutlich größeren Wirkungsgrad führen. Die Untersuchung von weiter optimierten a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzellen oder die Verwendung von neuen Zelldesigns, wie a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H, sind somit sehr interessant, um höhere Wirkungsgrade zu erzeugen.

Der Vorteil der Tandemzelle mit Silberrückkontakt, dass sie sich photovoltaisch und auch photoelektrochemisch vermessen lässt, ist auch gleichzeitig ein Problem bei der konzeptionellen Einordnung dieses Systems. Durch den metallischen Rückkontakt sind die Solarzelle und die elektrochemischen Reaktion vollständig entkoppelt, so dass es eigentlich nicht mehr als "buried-junction" verstanden werden kann. Es macht bei diesem System prinzipiell keinen Unterschied, wenn die Tandemsolarzelle und der Elektrolytraum durch ein Kabel oder ein Blech noch weiter voneinander getrennt werden. Die Problematik der Degradation beim Aufbringen des Katalysator (Sputterabscheidung) oder durch den Kontakt zum Elektrolyten (Enthaftung des Rückkontakts) wäre in diesem Fall umgangen. Vom ingenieurwissenschaftlichen Standpunkt betrachte ich daher das System mit metallischem Rückkontakt als abgeschlossen.



5 Titandioxid als Pufferschicht auf Tandemsolarzelle

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle mit dem Silberrückkontakt eine ausreichend hohe Photospannung bereitstellt, um die Wasserelektrolyse durchzuführen. Die Haftung der Silberschicht auf der Tandemzelle ist jedoch zu schwach, um tiefgehende elektrochemische Untersuchungen durchzuführen, da ein Ablösen der Schicht abrupt und schwer vorhersagbar ist (siehe Kapitel 4.5). Zudem wurde eine Degradation der Solarzelle nach der Sputterabscheidung des Platinkatalysators festgestellt.

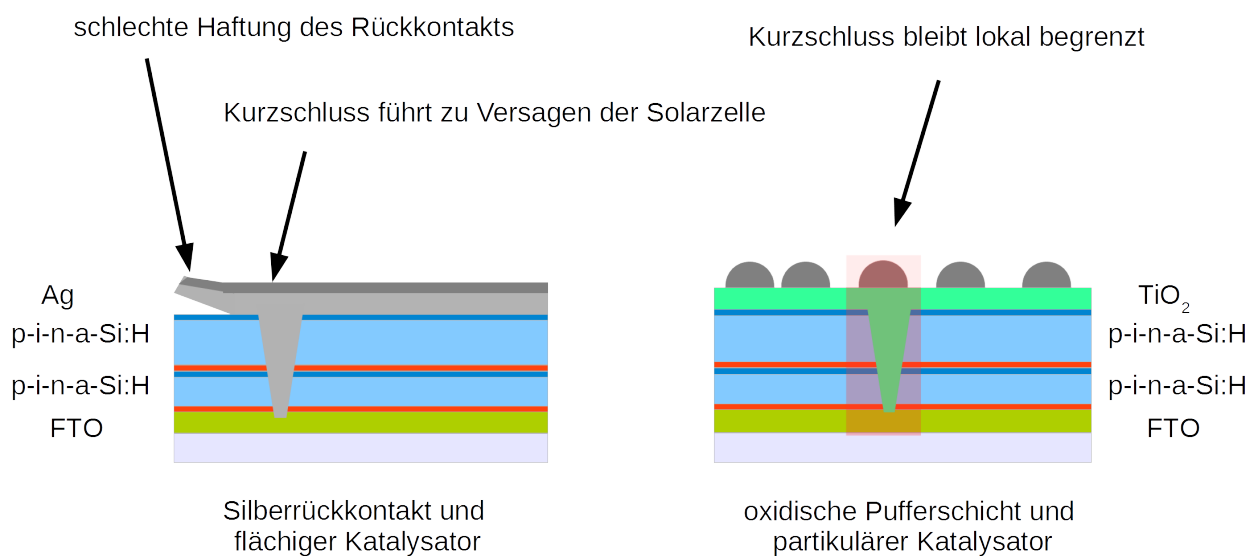


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Systems Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt und flächigem Katalysator (links) und Tandemsolarzelle mit oxidischer Pufferschicht und partikulärem Katalysator (rechts).

In diesem Kapitel wird deshalb die Tandemzelle ohne metallische Zwischenschicht untersucht (siehe Abbildung 5.1). Das primäre Ziel ist ein System mit einer stabilen Pufferschicht, die auch Langzeittests ermöglicht. Als Schutzschicht werden hier oxidische Schichten untersucht, da sie neben chemischer Stabilität eine gute Haftung auf Silizium besitzen. Die zu erwartende niedrigere Leitfähigkeit der Oxide sollte in der photoelektrochemischen Zelle kein limitierender Faktor sein, da sich die Ladungsträger lediglich senkrecht durch die Schicht bewegen müssen. Der Elektrolyt bildet hier den flächigen Kontakt zur Solarzelle und ein metallischer Rückkontakt ist nicht nötig. Das System liegt damit auch konzeptionell näher an einer “buried-junction” als das System mit Silber. Eine niedrige Leitfähigkeit hat zudem den Vorteil, dass kurzgeschlossene Bereiche in der Solarzelle lokal begrenzt bleiben und nicht zum vollständigen Versagen der Photoelektrode führen. Um diesen Vorteil zu erhalten, wird eine partikuläre Verteilung des metallischen Katalysators angestrebt, um leitende Pfade entlang der Oberfläche zu verhindern. Die elektrochemische Abscheidung ist die hier verwendete Methode, da sie auf Halbleitern zu partikulärem Wachstum führt. [93]

Für die Untersuchung wurden neben Schwefelsäure auch andere Elektrolyte verwendet. Deshalb wird im Anhang in Kapitel A.1 auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Elektrolyten in Hinblick auf die HER eingegangen. Als Ausgangspunkt für das System ohne Metallkontakt wird zunächst das Verhalten der Tandemsolarzelle ohne Pufferschicht dargestellt und gezeigt, welche Schritte notwendig sind, um die Solarzelle mit einer TiO_2 -Schicht zu schützen. Es werden die Einflüsse der Vorbehandlung der Solarzelle vor der Abscheidung und die Bedingungen während der Deposition untersucht. In einem weiteren Abschnitt wird die elektrochemische Platinabscheidung behandelt. Abschließend wird anhand der Kontaktbildung von a-Si:H und TiO_2 der Ladungsträgertransport über die Grenzschicht diskutiert.

5.1 Verhalten einer Tandemzelle ohne Rückkontakt und Pufferschicht

Die Notwendigkeit einer Pufferschicht bei Photoelektroden ohne Silberrückkontakt soll hier anhand des elektrochemischen Verhaltens einer ungeschützten Tandemzelle gezeigt werden. Die Untersuchungen wurden mit einer a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle durchgeführt (13b-141). Hierzu wurde ein Stück der Solarzelle verwendet, das durch die Maskierung bei der Abscheidung des Silberrückkontakts unbeschichtet geblieben war. Die Messungen erfolgten ohne weitere Vorbehandlung in 0,1 M H_2SO_4 . Platin wurde in drei nacheinander folgenden Schritten (5, 10 und 20 min) elektrochemisch aus 0,1 M H_2SO_4 + 0,5 mM K_2PtCl_4 bei 1,5 V vs. RHE abgeschieden. Die Abscheidungen erfolgten auf dieselbe Probe jeweils unter Beleuchtung der Weißlicht-LED (10 mW/cm²).

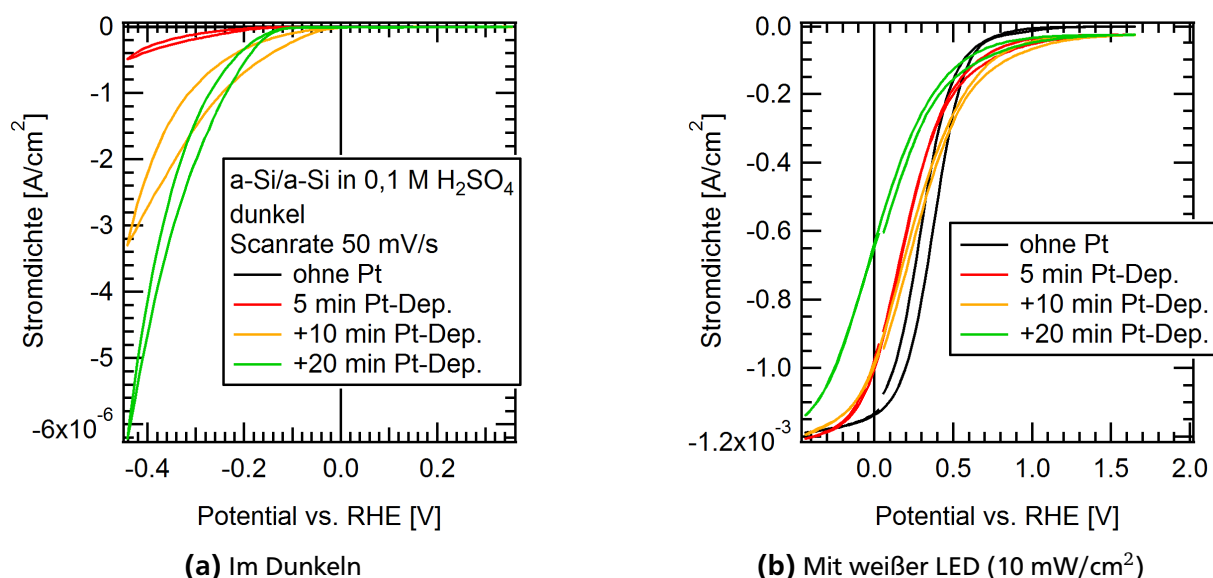


Abbildung 5.2.: Zyklovoltammogramme der a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle ohne Rückkontakt in 0,1 M H_2SO_4 . Die Messung erfolgte vor und nach der schrittweisen elektrochemischen Platinabscheidung.

Die Messung im Dunkeln zeigt (vergleiche Abbildung 5.2a), dass die Tandemzelle vor der Platinabscheidung wie erwartet keinen Strom in kathodischer Richtung erzeugt. Nach den Abscheideschritten des Platinkatalysators setzt der kathodische Dunkelstrom bei geringeren Überspannungen ein. Somit reduziert Platin als Katalysator die Überspannung sichtbar. Andererseits zeigt das Vorhandensein des

kathodischen Stroms, dass leitende Pfade in der Tandemzelle existieren, da die Solarzelle ohne Kurzschlüsse im Dunkeln sperren würde und nur Stromdichten $< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu erwarten wären.

Unter Beleuchtung befindet sich der Einsatz des Photostroms bei der Tandemzelle ohne Rückkontakt unterhalb von 0,5 V vs. RHE. Er ist damit im Vergleich zu der Tandemzelle mit Silberrückkontakt um 1 V zu geringeren Potentialen verschoben. Eine Verbesserung durch die Platinabscheidung, die im Dunkeln sichtbar war, ist unter Licht nicht zu erkennen. Das Gegenteil ist der Fall, denn es kommt zu einer weiteren Verschlechterung der Photoelektrode nach jedem Abscheideschritt. Durch den Kontakt zum wässrigen Elektrolyten kommt es zu einer Erhöhung des Transportwiderstandes von der Solarzelle in den Platinkatalysator in Folge der Oxidation des Siliziums. [94] Die Degradation der Probe kompensiert hier die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften durch das Platin.

Die Vermutung, dass sich eventuell Löcher in der Tandemzelle befinden und dadurch leitende Pfade ermöglichen, wurde bereits in Kapitel 4.4 geäußert. Die Messung unter Licht nach der Abscheidung des Katalysators zeigt jedoch keinen rapiden Verlust an Photospannung wie die Tandemzellen mit Silberrückkontakt. Dies zeigt bereits den Vorteil des angestrebten Aufbaus ohne metallischen Rückkontakt. Durch die geringe Leitfähigkeit entlang der Oberfläche kann ein Kurzschluss der gesamten Solarzelle verhindert werden.

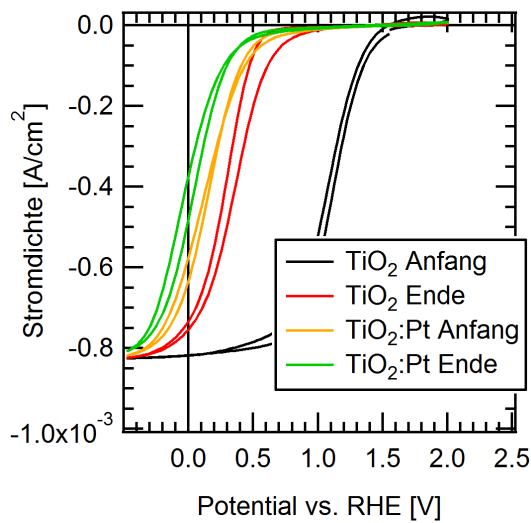
Die Untersuchung veranschaulicht jedoch, dass sich die Siliziumoxidschicht nicht als Pufferschicht zwischen der Tandemsolarzelle und dem Katalysatormaterial eignet, da sie elektrisch isolierend ist und einen sehr großen Widerstand in der Photoelektrode verursacht. Eine Schutzschicht ist daher sehr wichtig, um die Solarzelle vor der Oxidation zu schützen und einen schnellen Ladungsträgerabtransport zum Katalysator zu ermöglichen.

5.2 Titandioxid als stabile Pufferschicht

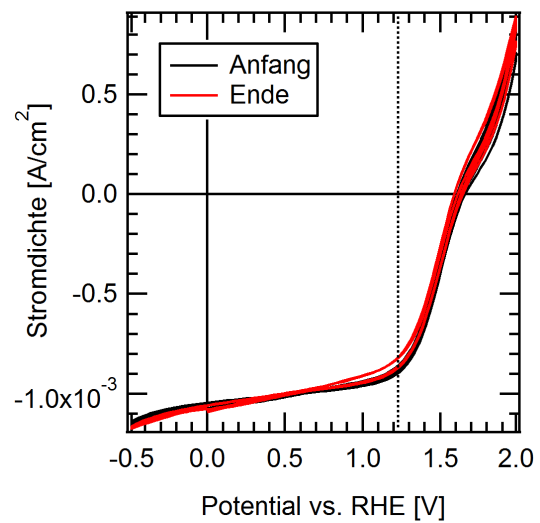
Die Pufferschicht muss zwei notwendige Anforderungen genügen: Zum einen muss sie unter ablaufender Wasserstoffentwicklung stabil sein. Zum anderen muss der Ladungsträgertransport von der Solarzelle durch die Pufferschicht zum Katalysator möglich sein. Diese Anforderungen werden von Titandioxid erfüllt: Es zeichnet sich durch eine sehr hohe chemische Stabilität in unterschiedlichen Medien aus. [95, 96] Es zeigt zudem eine gewisse Leitfähigkeit und wird häufig zum Schutz von Halbleiterelektroden eingesetzt. [47, 97] Allerdings kann sich TiO_2 in stark sauren ($< \text{pH } 1$) Elektrolyten auflösen. Es wird daher im Folgenden zuerst die Stabilität untersucht.

Als Substrat bzw. Photoelektrode für die TiO_2 -Pufferschicht wurde eine a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzellen (13b-212) verwendet. Die ZnO-Zwischenschicht wurde durch zweiminütiges Ätzen in 1 M HCl entfernt. Einige Proben wurden danach für 1 bis 10 Minuten in 50 %-iger KOH geätzt. Das TiO_2 wurde durch reaktives Sputtern von einem metallischen Titantarget (2 Zoll, 99,995 %, Kurt J. Lesker Company) unter Argon/Sauerstoff-Atmosphäre (98 sccm/2 sccm) bei 0,03 mbar abgeschieden. Bei einer Leistung (DC) von 100 W lagen die Abscheideraten bei $\approx 2,6 \text{ nm}/\text{min}$. Diese Abscheideparameter wurden für alle folgenden TiO_2 -Abscheidungen verwandt, falls nichts anderes angegeben wird. Der Pt-Katalysator wurde anschließend elektrochemisch auf der Tandemzelle aus einer 0,5 M H_2SO_4 + 0,5 mM K_2PtCl_4 Lösung

deponiert. Die Abscheidung erfolgte bei unterschiedlichen konstanten Potentialen in einem Bereich zwischen -1 und 1,5 V vs. RHE für zehn Minuten unter Licht der Weißlicht-LED (10 mW/cm²).



(a) Ohne Pt und nach Pt-Abscheidung. Dicke von TiO₂ ist ca. 78 nm



(b) Mit Pt. Dicke von TiO₂ ist ca. 26 nm

Abbildung 5.3.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂(:Pt) in 0,5 M H₂SO₄ unter Beleuchtung mit Weißlicht-LED (10 mW/cm²). Die Scanrate betrug 50 mV/s.

Zunächst wurden TiO₂-Pufferschichten mit verschiedener Schichtdicke (5 - 60 min \approx 13 - 156 nm) bei Raumtemperatur auf die a-Si:H/a-Si:H-Zellen abgeschieden. Die Proben wurden vor der Abscheidung in 1 M HCl geätzt. Die elektrochemische Charakterisierung der Tandemzellen mit TiO₂-Pufferschicht erfolgte in 0,5 M Schwefelsäure, bevor und nachdem Platin elektrochemisch abgeschieden wurde.

Da sich das elektrochemische Verhalten dieser erzeugten Proben stark ähnelt, ist exemplarisch die Messung der Probe nach 30 minütiger TiO₂-Abscheidung in Abbildung 5.3a dargestellt. Während den ersten Zyklen vor der Platinabscheidung befindet sich der Einsatz des Photostroms in einem Bereich von 1-1,5 V vs. RHE (Anfang). Es werden im Potentialbereich des Zyklovoltammogramm noch weitere elektrochemische Messungen (im Dunkeln und mit gepulstem Licht) durchgeführt. Nach dieser 30 minütigen Messreihe wird ein weiteres Zyklovoltammogramm aufgenommen (Ende). Der Einsatz des Photostroms ist hier zu einem Potential unterhalb von 0,5 V verschoben. Nach der Platinabscheidung verschieben sich die Kurven noch weiter in kathodische Richtung. Dieses Verhalten ist von der Messung der unbeschichteten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen bekannt (Kapitel 5.1). Nach dem Ausbau der Proben ist erkennbar, dass sich die Pufferschichten am Ende der Messung abgelöst oder aufgelöst haben. Dies wird auch durch XPS-Messungen bestätigen (vergleiche Abbildung 5.4).

Das zusätzliche Ätzen bzw. Funktionalisieren der a-Si-Oberfläche mit 50 % KOH (1 - 10 Minuten) vor der TiO₂-Abscheidung führt zu keiner Verbesserung der Stabilität. Ebenfalls zeigt eine Erhöhung der Abscheidetemperatur der TiO₂-Schicht auf 150 °C keinen merkbaren Einfluss auf die Haltbarkeit der Pufferschicht. Erst eine direkte Abscheidung von Platin auf die Pufferschicht als ersten Schritt vor der elektrochemischen Charakterisierung führt zu einem System, dass über das Ende der Messung hinaus

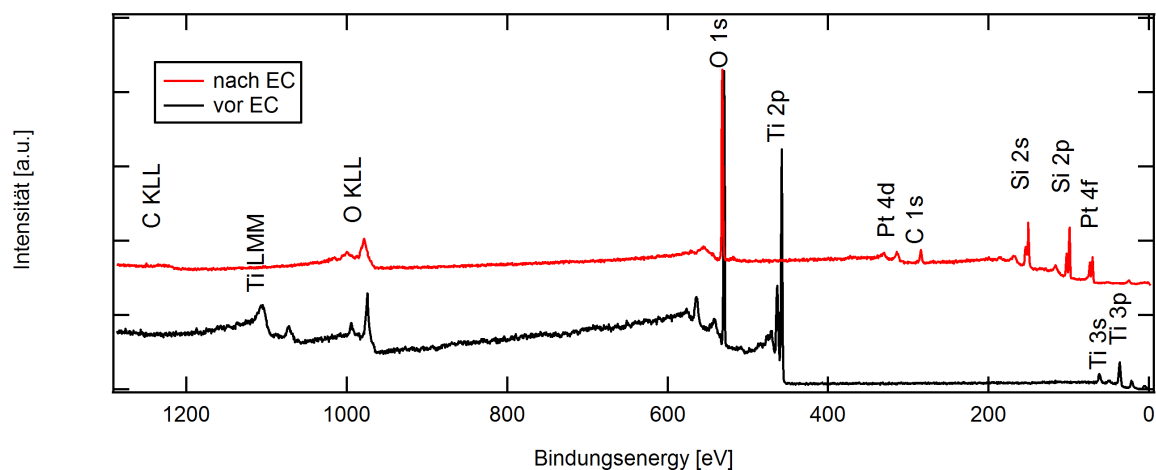


Abbildung 5.4.: XPS-Übersichtsspektrum von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂ vor und nach elektrochemischer Untersuchung (mit Platinabscheidung).

stabil bleibt. Das TiO₂ bleibt jedoch nur erhalten, wenn das Potential während der Platinabscheidung nicht auf zu niedrige Werte sinkt (auf ca. unterhalb 1 V vs. RHE bei pH 0 und unter Beleuchtung).

In Abbildung 5.3b ist die Kennlinie einer a-Si:H/a-Si:H-Zelle in 0,5 M H₂SO₄ mit stabiler TiO₂:Pt-Pufferschicht gezeigt. Die Tandemzelle wurde vor der TiO₂-Abscheidung in HCl und KOH geätzt. Die Platinabscheidung erfolgte direkt vor der elektrochemischen Charakterisierung. Im Gegensatz zu den instabilen Proben ist nur ein kleiner Unterschied zwischen den Zyklovoltammogrammen am Anfang und am Ende des Experiments zu erkennen. Die Tatsache, dass der Platinkatalysator zu einer Stabilisierung führt, lässt sich anhand des Pourbaix-Diagramms verstehen. [96] Im stark sauren Milieu zeigt Titandioxid einen instabilen Bereich unterhalb der Wasserstoffentwicklung. Durch die Reduktion von Ti⁴⁺ kann Ti³⁺ in Lösung gehen. Dieser Bereich beginnt bei einem pH von 0 unterhalb von -0,3 V vs. SHE. Hier kann die Titanreduktion mit der HER konkurrieren, wenn die Überspannung der HER auf Titandioxid zu groß ist. Die Abscheidung von Platin kann die Überspannung reduzieren und die TiO₂-Pufferschicht wird vor der Auflösung geschützt.

Im alkalischen Bereich ist ein solches Verhalten laut Pourbaix-Diagramm nicht zu erwarten. Eine Messung in 0,1 M NaOH bestätigt dies (vergleiche Abbildung 5.5). Die TiO₂-Pufferschicht ist auch ohne Platin bis zum Ende des Experiments stabil. Diese Messung zeigt im Gegensatz zum System mit Platin (Abbildung 5.3b) eine ausgeprägte Hysterese. Diese wird häufig beim Zyklieren von Ti-Elektroden in alkalischen Elektrolyten beobachtet und steht im Zusammenhang mit der Reduktion und Oxidation der TiO₂-Schicht. [98] Eine Überlagerung der Reaktion mit der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist auch hier denkbar, da die ORR auf TiO₂-Elektroden durch die große Überspannung im Messbereich um 1,5 V vs. RHE liegt (unter Berücksichtigung der Photospannung). [99]

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass für die TiO₂-Schutzschicht ein Katalysator notwendig ist, um während der HER die Nebenreaktionen zu unterdrücken und die Schicht zu stabilisieren. Ein Einfluss von der Vorbehandlung der Tandemzelle und der Abscheidetemperatur der TiO₂-Schicht auf die Stabilität der Schicht konnte nicht beobachtet werden. Da die reduktive Auflösung von TiO₂ im sauren Elektrolyten die Lebensdauer der Pufferschicht limitiert, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass

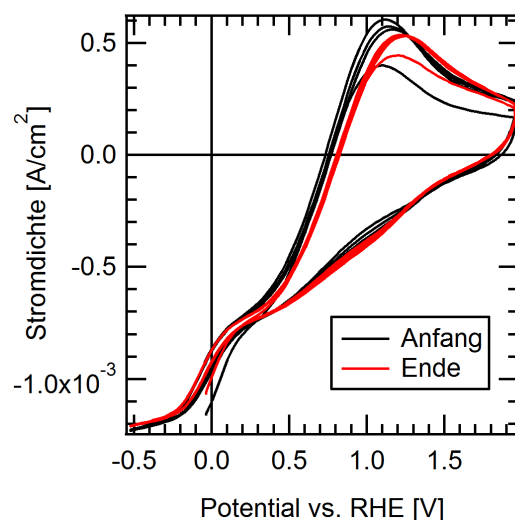


Abbildung 5.5.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂ mit Weißlicht-LED (10 mW/cm²) in 0,1 M NaOH. Die Scanrate beträgt 50 mV/s. Die Dicke von TiO₂ beträgt ca. 26 nm.

diese Faktoren einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Pufferschicht (mit Platin) haben. Aufgrund der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle ist die Abscheidetemperatur der Pufferschicht auf maximal 160 °C begrenzt. Niedrige Temperaturen haben bei der Sputterdeposition von TiO₂ jedoch einen großen Einfluss auf die Morphologie und Korngröße. [100] Es wäre daher in zukünftigen Experimenten interessant die Abscheidetemperatur mit der Stabilität zu korrelieren.

5.3 Einfluss der chemischen Vorbehandlung

Vor der Abscheidung der Titandioxidschicht wurde die ZnO-Schicht auf den a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen durch unterschiedliche chemische Vorbehandlungsschritte entfernt. Der Einfluss dieser Schritte auf die mit ZnO beschichtete Tandemzelle (13b-212) wird im Folgenden untersucht. Die verwendeten Chemikalien waren 50 %-ige KOH-Lösung, 1 M HCl und 40 %-ige NH₄F-Lösung. Das Ionenstrahlätzen mit Ar⁺-Ionen erfolgte bei einem Ar-Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, einem Emissionsstrom von 10 mA und einer Energie von 500 V für zweimal 5 Minuten in der XPS-Kammer des DAISY-FUN. Die anschließende Abscheidung des Titanoxids erfolgte bei 150 °C und 2 % Sauerstoffgehalt im Plasma bei einem Druck von 0,03 mbar (Ar 98 sccm, O₂ 2 sccm) für zehn Minuten. Die Schichtdicken der Pufferschicht betrugen daher ca. 26 nm. Platin wurde vor der elektrochemischen Charakterisierung aus 0,5 M H₂SO₄ + 5 mM K₂PtCl₄ abgeschieden. Die Deposition erfolgte galvanostatisch bei einer Stromdichte von -0,5 mA/cm² für 10 Minuten (mit Weißlicht-LED).

Die chemischen Analysen der Tandemzellen durch XPS nach der chemischen Vorbehandlung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Eine zweiminütige Ätzung der Tandemzelle in KOH löst die ZnO-Schicht zwar visuell auf, die Analyse zeigt jedoch, dass noch deutliche Zinkreste von über 5 % auf der Probe verbleiben. Die 1 M HCl ermöglicht eine sehr schnelle Auflösung von ZnO und reduziert den Zinkanteil auf 1,5 %. Eine Kombination der beiden Schritte führt zu noch geringeren Zinkresten auf der Oberfläche.

Tabelle 5.1.: Chemische Zusammensetzung und abgeschätzte Dicke der SiO₂ der unterschiedlich vorbehandelten Tandemzellen.

Vorbehandlung	C [At%]	O [At%]	Si [At%]	Zn [At%]	d _{SiO₂} [nm]
KOH für 2 min	2,0	36,4	56,2	5,4	1,6
HCl 2 min	6,6	33,8	58,1	1,5	1,4
HCl 2 min + KOH für 2 min	0,3	31,3	67,4	1,0	1,1
HCl 2 min + NH ₄ F für 5 min	11,4	6,4	82,2	0,0	0,1
KOH 2 min + 2x Ionenstrahlätzen	1,3	15,2	83,0	0,5	0,9

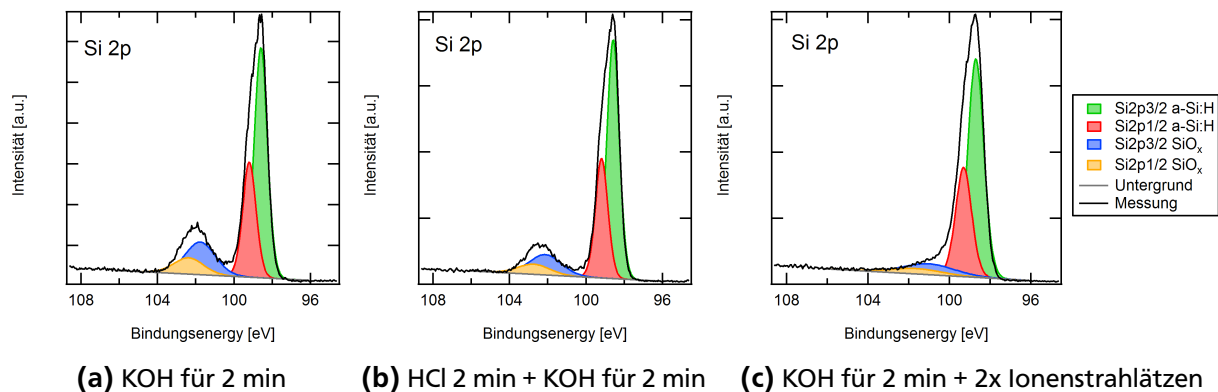


Abbildung 5.6.: Photoelektronenspektren der Si 2p-Linie von der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

Der Großteil des Sauerstoffs ist in Form von Siliziumdioxid gebunden. Die Dicke dieser Schicht ist nach Gleichung 3.3 aus den Si 2p-Komponenten abgeschätzt. Die zugrundeliegenden Parameter werden hierzu aus der Arbeit von Hill et al. entnommen. [58] Die Oxiddicke beläuft sich nach den beiden einstufigen Ätzschritten auf 1,4-1,6 nm. Die zweistufigen Vorbehandlungen verringern die Dicke auf ungefähr 1 nm. Der Ätzschritt mit Ammoniumfluoridlösung reduziert die Oxidschicht fast vollständig. Das Ionenstrahlätzen führt zu einer teilweise Reduzierung der Valenz von Siliziumoxid zu Si³⁺ bis Si¹⁺ (Abbildung 5.6c). Die Schichtdickenbestimmung besitzt daher eine größere Unsicherheit. Es kommt zudem zu einer Einlagerung von Ar-Atomen in der Probe, was sich anhand der Linien Ar 2p und Ar 2s im XP-Spektrum zeigt.

Ein Einfluss der chemischen Vorbehandlung auf die Stabilität während der elektrochemischen Messung kann nicht erkannt werden, da alle Pufferschichten über die Messzeit hinweg stabil sind. Die Zyklovoltammogramme im Dunkeln (Abbildung 5.7a) zeigen teilweise einen erhöhten Strom in Sperrrichtung der Solarzelle, der auch schon bei Messungen einer ungeschützten Tandemzelle beobachtet wurde (vergleiche Kapitel 5.1). Bei den Zyklovoltammogrammen unter Licht in Abbildung 5.7b zeigt sich, dass die Stufen des Photostroms für alle Proben mit einer mehrschrittigen Vorbehandlung übereinanderliegen. Bei der Probe mit der einfachen Ätzung in KOH ist der Einsatz zu kleineren Potentialen verschoben.

Obwohl sich das Ergebnis der XPS-Analyse (in Form von Zinkanteil und Oxiddicke) für alle Vorbehandlungen der Tandemzellen unterscheidet, ist ein Einfluss auf das Zyklovoltammogramm nur bei einer Probe zu erkennen. Ein fast vollständiges Entfernen der Oxidschicht und der Zinküberreste mit

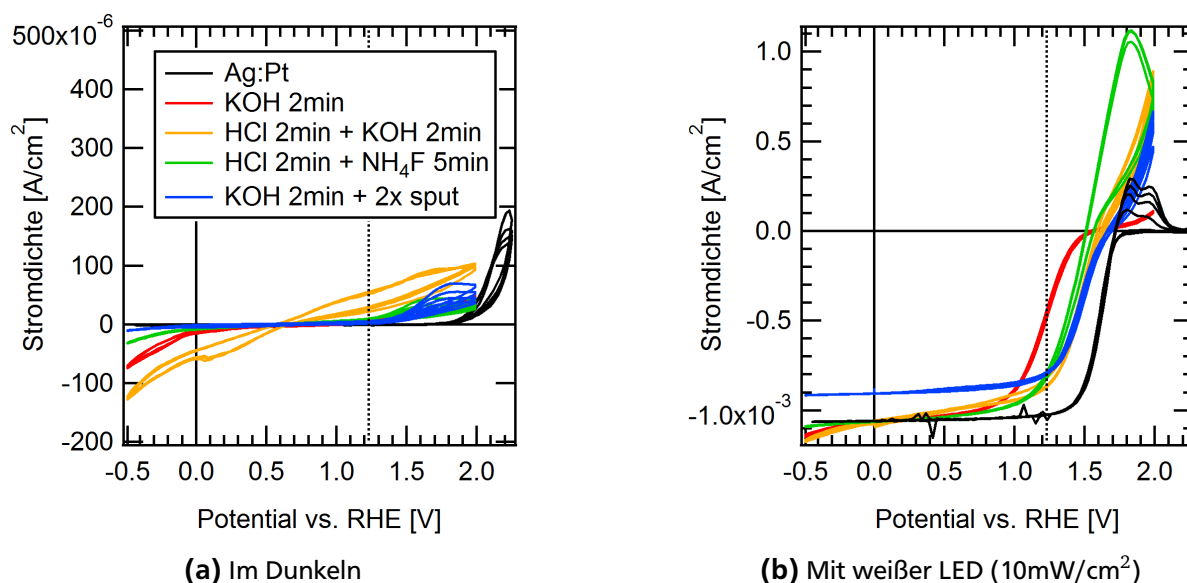


Abbildung 5.7.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂:Pt in 0,5 M H₂SO₄ mit weißer LED (10 mW/cm²). Die Scanrate beträgt 50 mV/s. Die Proben wurden vor Abscheidung unterschiedlichen Vorbehandlungen unterzogen. Die Schichtdicke von TiO₂ ist ca. 26 nm und die Abscheidetemperatur beträgt 150 °C.

HCl und NH₄F vor der TiO₂-Abscheidung führt zu keiner Verbesserung der Photoelektrode. Die Ätzung in HCl und KOH eignet sich daher ebenfalls als Vorbehandlung für die weiteren Untersuchungen.

Im Gegensatz zu den anderen Proben zeigt die Probe nach dem Ionenstrahlätzen eine reduzierte Photostromdichte. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der Ionenbeschuss die Solarzelle schädigt, da die Ar-Ionen mit einer Energie von 500 eV auf die Tandemzelle auftreffen. Die Eindringtiefe der Ionen bei dieser Energie liegt mit 10 nm im Bereich der Dicke der n-a-Si:H-Schicht. [101] Die Ionen können daher bis in die untere Solarzelle eindringen und sie dabei schädigen.

5.4 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks im Sputtergas

Die Zusammensetzung der Gasatmosphäre während eines reaktiven Sputterprozesses hat maßgeblichen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung der Titandioxid-Pufferschicht. Dies wird anhand der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen (13b-212) mit ZnO Rückkontakt untersucht. Die ZnO-Schicht wurde durch Ätzen in 1 M HCl (2 Minuten) und in 50 %-iger KOH (2 Minuten) entfernt. Die Abscheidung der Titandioxidschicht erfolgte bei einer Substrattemperatur von 150 °C für 10 Minuten. Platin wurde für 10 min bei -0,5 mA/cm² (mit Weißlicht-LED) aus 0,5 M H₂SO₄ + 5 mM K₂PtCl₄ abgeschieden. Der Sauerstofffluss wurde zwischen 1,5 und 4 sccm variiert. Der Argonfluss wurde angepasst, so dass bei einem Prozessdruck von 0,03 mbar der Gesamtfluss 100 sccm betrug.

In Abbildung 5.8 ist der Verlauf der DC Spannung der Plasmaquelle in Abhängigkeit zum Sauerstoffanteil im Sputtergas dargestellt. Der Graph zeigt den typischen Anstieg in der Spannung, bei dem die vorher metallische Targetoberfläche in eine oxidische Oberfläche übergeht. Die Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf, die einen Hinweis auf die Trägheit der Beschichtungskammer auf die geänderten Zustände

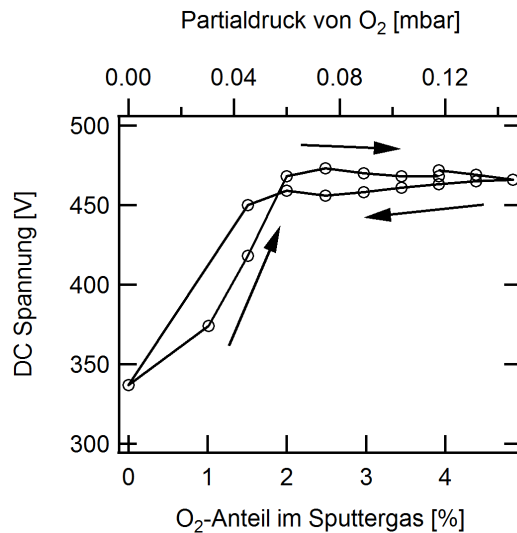


Abbildung 5.8.: Abhängigkeit der angelegten DC Spannung an dem Titantarget bei konstanter Leistung und unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Sputtergas.

gibt, ist nur leicht angedeutet. Die Spannung zeigt im Bereich von 2 % Sauerstoff ein Maximum. Nach Vancoppenolle et al. ändert sich an diesem Punkt die Spezies der gesputterten Teilchen von Ti^+ zu TiO^+ . [102] Auch die Abscheiderate bricht oberhalb des Maximums deutlich ein und kann sich um den Faktor 7 reduzieren. Die Schichtdicken sind hier deshalb nur bedingt vergleichbar.

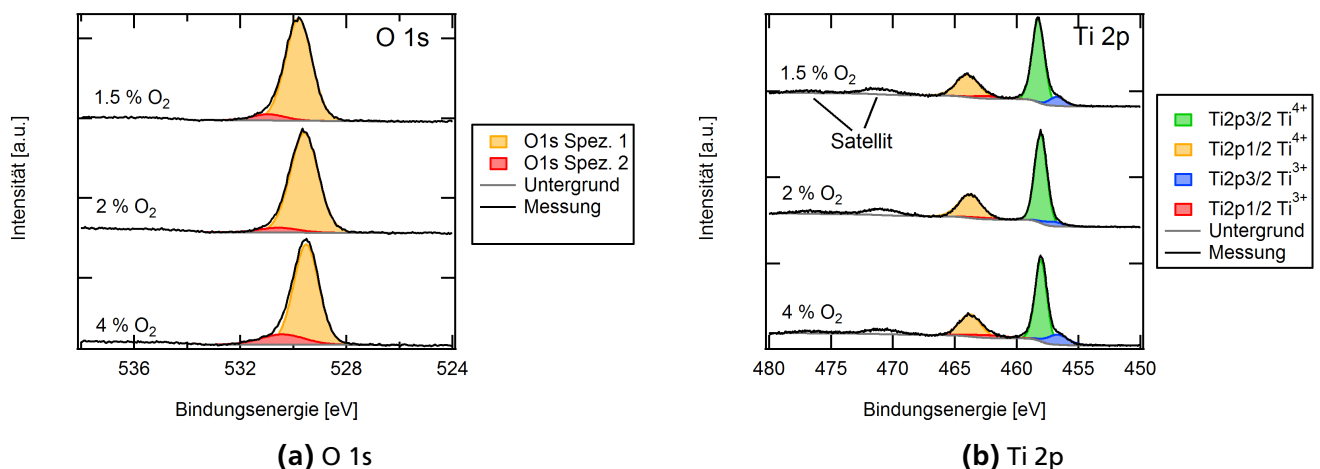


Abbildung 5.9.: Detailspektren der Titanoxid-Pufferschicht mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt im Sputtergas.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der XPS-Analyse der Titanoxidschichten aufgelistet. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Titan ist ungefähr 1:2. Die TiO_2 liegt daher annähernd stöchiometrisch vor. Es ist ein leichter Trend zu erkennen, dass der Anteil an Sauerstoff in der Probe mit höherem Sauerstoffpartialdruck ansteigt. Das Ti 2p Spektrum weist neben der Ti^{4+} -Komponente ein Signal von Ti^{3+} auf (vgl. Abbildung 5.9). Hier ist jedoch kein klarer Trend in Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck zu erkennen. Die Probe mit 4 % Sauerstoff im Sputtergas zeigt hier den größten Anteil an Ti^{3+} , obwohl hier der Sauerstoffgehalt der Probe am größten ist.

Tabelle 5.2.: Chemische Zusammensetzung und Peakpositionen der Titanoxidpufferschicht nach unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Sputtergas. Die Positionen sind als Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau angegeben.

O ₂ in Sputtergas [vol%]	O [At%]	Ti [At%]	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺ [1]	Ti2p [eV]	VB [eV]
1,5	66,6	33,4	0,13	458,04	2,29
2,0	67,0	33,0	0,08	458,05	2,28
4,0	67,5	32,5	0,22	458,25	2,55

Diese Probe (mit 4 % O₂) zeigt im Gegensatz zu den andern beiden Proben noch ein kleines Signal von der a-Si:H-Solarzelle. Das kann darauf hindeuten, dass die TiO₂-Schicht sehr dünn ist. Unter der Annahme, dass die Depositionsrate nach [102] im extremsten Fall um den Faktor 7 kleiner ist, kann mit einer Schichtdicke von 4 nm gerechnet werden. Das Substrat ist bei dieser Schichtdicke im XPS-Spektrum noch sichtbar und die niedrige Depositionsrate scheint sich zu bestätigen. Es ist deshalb zu erwarten, dass auch die direkte Kontaktschicht vom TiO₂ zum Silizium im Gegensatz zu den anderen Proben einen deutlichen Beitrag zum XPS-Spektrum liefert. Der hohe Anteil an Ti³⁺, der bei diesem Sauerstoffgehalt nicht zu erwarten ist, könnte in Form einer Ti₂O₃-Zwischenschicht an der Grenzschicht zum Silizium vorliegen. Dies wurde bei einer Abscheidung von Titanoxid auf Silizium mittels ALD beobachtet. [103]

An einem XPS-Spektrum lassen sich gewöhnlich über die Peakposition bzw. die Lage der Valenzbandkante Aussagen über die Lage des Fermi-niveaus treffen (siehe Tabelle 5.2). Die gemessenen Werte sind hier jedoch nur mit Vorbehalt zu verwenden, da die XPS-Messungen der Tandemsolarzelle eine Verschiebung von ca. 1 V zu kleineren Bindungsenergien aufweisen. Eine genaue Analyse dieses Verhaltens, das auf Oberflächenphotospannungen zurückgeführt wird, wird in Kapitel 5.5 anhand von Tandemzellen mit Platin vorgestellt.

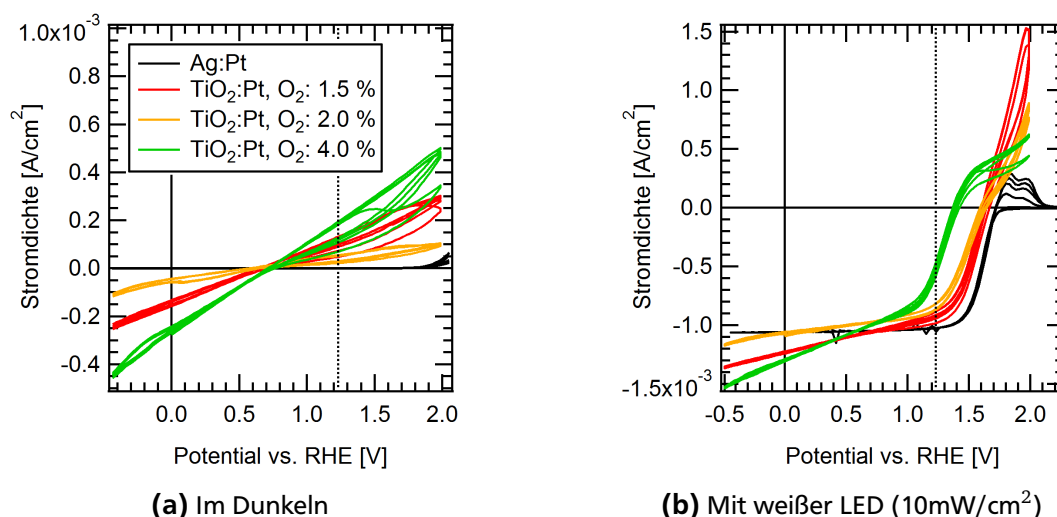


Abbildung 5.10.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂:Pt in 0,5 M H₂SO₄ mit weißer LED (10 mW/cm²). Die Scanrate beträgt 50 mV/s. Die Abscheidung wurde mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Sputtergas durchgeführt. Die TiO₂-Schichten wurden bei 150 °C für 10 Minuten abgeschieden.

Obwohl in der XPS-Analyse der Einfluss des Sauerstoffs nicht deutlich sichtbar ist, zeigen die elektrochemischen Messungen, dass sich das Verhalten der Photoelektroden merkbar unterscheidet (siehe Abbildung 5.10b). Bei der Probe, die mit dem höchsten Sauerstoffgehalt hergestellt wurde, liegt der Einsatz des Photostroms im Vergleich zu den anderen Proben bei den niedrigsten Potentialen. Ein geringer Sauerstoffpartialdruck schiebt die Kennlinien in anodische Richtung. Das Verhalten der Referenzmessung mit der Tandemzelle mit Silberschicht wird jedoch nicht ganz erreicht. Das Verhalten der Proben im Dunkeln zeigt eine lineare Abhängigkeit und wird vermutlich durch leitende Pfade durch die Solarzelle hervorgerufen. Es wird angenommen, dass das Verhalten im Dunkeln keinen Einfluss auf den Ladungstransferprozess zwischen Solarzelle und TiO_2 -Pufferschicht besitzt und dass die Dunkelreaktion als unabhängige, parallel geschaltete Zelle verstanden werden kann (siehe Abbildung 5.11a).

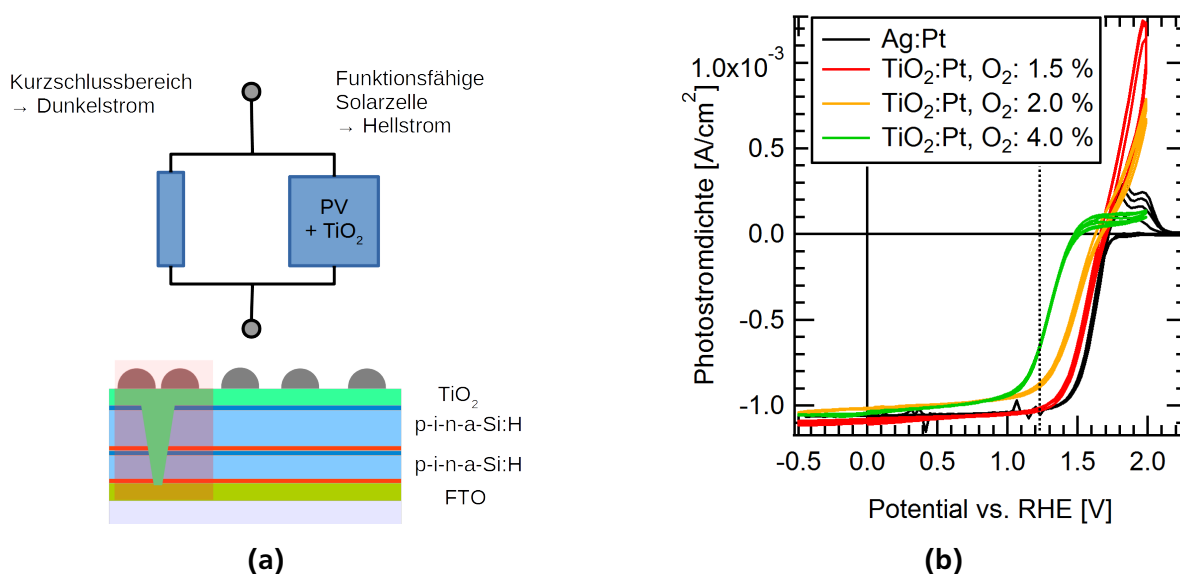


Abbildung 5.11.: (a) Ersatzschaltbild der Tandemzellen mit lokalem Kurzschluss. (b) Differenz zwischen Hell- und Dunkelmessung von a-Si:H/a-Si:H/ TiO_2 :Pt in 0,5 M H_2SO_4 .

Zur besseren Veranschaulichung des Ladungstransports über die Pufferschicht ist deshalb in Abbildung 5.11b die Differenz der Messung im Dunkeln und unter Licht dargestellt. Der Photostrom zeigt eine geringere Steigung im Vergleich zur Referenzprobe. Dies kann durch einen größeren ohmschen Widerstand in der Pufferschicht hervorgerufen werden, der die maximale Steigung der Photostromstufe begrenzt. Da die Leitfähigkeit der TiO_2 -Schicht hauptsächlich durch die Anzahl an Sauerstoffleerstellen bestimmt ist, würde ein reduzierter Sauerstoffpartialdruck zu einem geringeren Widerstand führen. Dies führt dann wie beobachtet zu einem steileren Anstieg des Stroms. Es muss jedoch in folgenden Untersuchungen geklärt werden, ob die Leitfähigkeit der TiO_2 -Schicht so gering ist, um derart deutlich in der Kennlinie sichtbar zu sein. Eine alternative Erklärung wäre die Ausbildung einer dünnen Siliziumoxid-Grenzschicht, die als ohmscher Widerstand den Photostromeinsatz beeinflusst.

Die Proben mit Titandioxid zeigen im Gegensatz zu der Probe mit Silberrückkontakt einen nicht-linearen Anstieg zu Beginn der Photostromstufe. Ein reduzierter Sauerstoffanteil führt zu einer Abschwächung dieses Verhaltens und der Kontakt zeigt einen eher ohmschen Verlauf. Die Vermutung ist, dass der Kontaktwiderstand zwischen der Tandemzelle und der TiO_2 -Schicht einen merklichen Einfluss auf die

elektrochemische Kennlinie besitzt. Dies kann auch erklären, warum die XPS-Analyse der TiO₂-Schicht im Gegensatz zum elektrochemischen Verhalten nur einen geringen Unterschied aufzeigt. In Kapitel 5.6 wird daher die Grenzschicht zwischen der Tandemzelle und der TiO₂-Pufferschicht untersucht.

5.5 Platinabscheidung auf Tandemsolarzelle mit Titanoxid

In diesem Kapitel wird die elektrochemische Platinabscheidung untersucht, die für die Proben a-Si:H/a-Si:H/TiO₂ aus den Kapiteln 5.3, 5.4 und 5.6 angewandt wurde. Die Vorbehandlungen der Proben und die Parameter für die TiO₂-Abscheidung variieren von Probe zu Probe. Die Abscheidung erfolgte deshalb bei einer konstanten Stromdichte von -0,5 mA/cm² mit Licht. Da die Photoelektroden als serielle Verschaltung der einzelnen Schichten (Solarzelle, Pufferschicht, Elektrolytgrenzfläche) verstanden werden, ist die Stromstärke durch alle Schichten gleich. Durch Festlegung der Stromdichte sollten daher an der Titanoxid/Elektrolyt-Grenzfläche die gleichen Abscheidebedingungen herrschen, unabhängig von dem Strom-Spannungs-Verhalten der gesamten Photoelektrode. Als Ausgangsstoff für Platin wurde der PtCl₄²⁻-Komplex verwendet, der sich durch Reduktion in metallischer Form auf der Elektrode abscheidet. Der Elektrolyt für die Abscheidung war 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 mM K₂PtCl₄. In der elektrochemischen Zelle können die reduktiven Bedingungen mit den Tandemsolarzellen nur unter Beleuchtung hergestellt werden, deshalb erfolgte die Abscheidung unter Licht der weißen LED (10 mW/cm²). Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Morphologie und der Bedeckungsgrad der Proben untersucht. Aus XPS-Messungen wurde ebenfalls eine Bedeckung mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung abgeschätzt. Die Untersuchung mit REM und XPS erfolgte nach der elektrochemischen Charakterisierung der Proben.

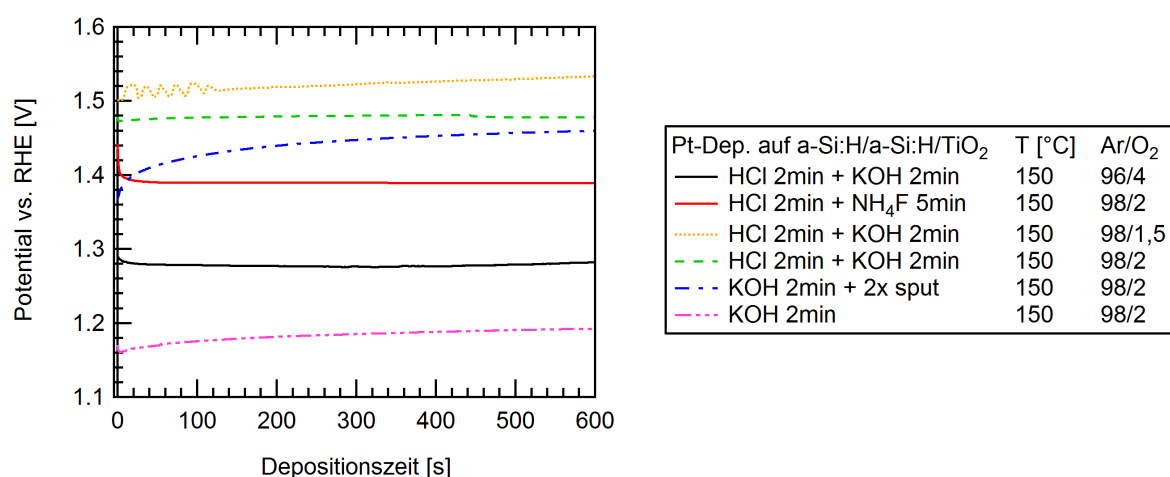


Abbildung 5.12.: Verlauf des Elektrodenpotentials bei galvanostatischer Abscheidung von Platin auf a-Si:H/a-Si:H/TiO₂ bei -0,5 mA/cm² aus 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 mM K₂PtCl₄. Die Abscheidung erfolgte mit weißer LED (10 mW/cm²) und dauerte 600 s. Die Abscheidung von TiO₂ erfolgte bei 150 °C für 10 min.

Das Verhalten des Potentials während der Abscheidung ist stark unterschiedlich für die untersuchten Proben (vergleiche Abbildung 5.12). Das Startpotential bei der Abscheidung variiert zwischen 1,1 und 1,5 V vs. RHE. Danach kommt es bei einigen Proben zu einem leichten Anstieg des Potentials.

Das Startpotential ist direkt abhängig von der erzeugten Photospannung der Solarzelle. Es unterscheidet sich nicht merklich von dem Potential, dass die Proben später bei dieser Stromdichte in der Messung (CV) in 0,5 M Schwefelsäure ohne Platinkomplex zeigen, obwohl das Standardelektrodenpotential der Reduktion des Platin-Komplexes um +0,755 V (in anodische Richtung) zu der HER verschoben ist. [104]. In der Messung ist daher die Depositionsreaktion des Platin nicht sichtbar. Der gemessene Strom wird zum größten Teil durch die parallel ablaufende HER verursacht. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass die Depositionsreaktion aufgrund der negativen Ladung des Platinkomplexes diffusionslimitiert ist. Eine Erhöhung der Überspannung führt nicht zu einer schnelleren Migration des Platinkomplexes zur Oberfläche. Die geflossene Ladung ist daher hauptsächlich der HER zuzurechnen und kann nicht genutzt werden um auf die abgeschiedene Menge von Platin zu schließen.

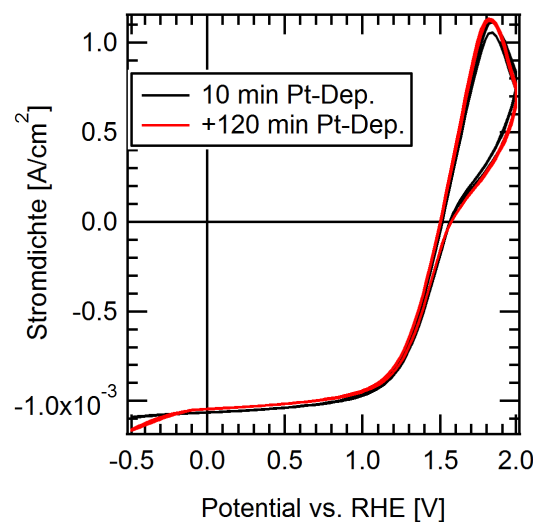
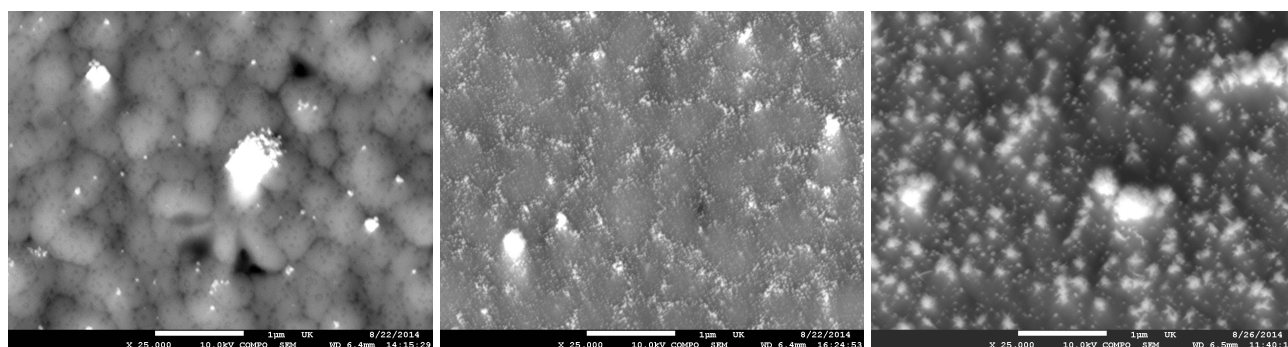


Abbildung 5.13.: Zyklovoltammogramm von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂:Pt mit weißer LED (10 mW/cm²) nach zehnminütiger und anschließender 120-minütiger Platinabscheidung in 0,5 M H₂SO₄. Die Scanrate beträgt 50 mV/s. Die Dicke von TiO₂ beträgt ca. 26 nm. Diese Tandemzelle wurde vor der Abscheidung (bei 150 °C) in HCl und NH₄F geätzt.

Der Verlauf des Potentials ist dennoch interessant, da eine Potentialverschiebung in positive Richtung bedeuten würde, dass sich aufgrund der Platinabscheidung die Überspannung der HER erniedrigt. Dieses Verhalten zeigt sich jedoch nur bei wenigen Proben. Darüber hinaus ändert sich das Potential während der Deposition nach 10 Sekunden generell nur noch geringfügig. Das lässt den Schluss zu, dass bereits kurz nach Beginn der Deposition die Beladung der Tandemzellen mit Platin bereits ausreichend ist. In Abbildung 5.13 ist das elektrochemische Verhalten vor und nach einem zweiten Depositionsschritt zu sehen. Hier bestätigt sich, dass eine längere Deposition keine Verbesserung mehr mit sich bringt.

Ein Absinken des Potentials während der Deposition würde auf eine Degradation der Zelle hindeuten. Dies ist jedoch bei keiner Probe zu erkennen. Demnach degradieren die Tandemzellen während der Abscheidung nicht.



(a) 10 Minuten

(b) 20 Minuten

(c) 130 Minuten

Abbildung 5.14.: REM-Aufnahmen von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂:Pt nach der elektrochemischen Charakterisierung. Die Messungen sind im Kombinationsmodus von Sekundärelektronen und zurückgestreuten Elektronen aufgenommen. Der weiße Balken an den unteren Bildränder entspricht 1 μm. Die Messungen wurden an unterschiedlichen Proben als Funktion der Depositionszeit durchgeführt.

Die Morphologie des elektrochemisch abgeschiedenen Platinkatalysators ist in Abbildung 5.14 anhand der REM-Aufnahmen dargestellt. Sie besitzen neben dem topographischen Kontrast auch einen Materialkontrast. Energiedispersive Röntgenspektroskopie zeigen einen deutlich erhöhten Anteil an Platin beim Rastern der hellen Partikel. Es wird daher angenommen, dass die hellen Partikel aus Platin bestehen. Das darunter liegende TiO₂ zeigt eine unebene Struktur mit Facetten von 500 nm im Durchmesser. Dies entspricht der Morphologie der Tandemsolarzellen, die durch das raue FTO-Substrat des Frontkontaktes hervorgerufen wird. Bei einer Abscheidedauer von 10 Minuten sind nur vereinzelte Platinpartikel mit stark unterschiedlicher Größe zu sehen. Eine längere Abscheidezeit (20 Minuten) lässt auch eine Vielzahl an kleinen Platinpartikel sichtbar werden, die an den Kanten der Facetten wachsen. Es ist daher anzunehmen, dass es zu fortwährender Nukleation von Platin während der Abscheidung kommt. Das Wachstum der großen Partikel ist jedoch gehemmt, da sich der Durchmesser der großen Partikel selbst bei der Abscheidung nach 130 Minuten nicht wesentlich erhöht.

Der Bedeckungsgrad der Oberfläche mittels graphischer Auswertung der Mikroskopiebilder und Abschätzung der XPS-Analyse ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Bedeckung aus den REM-Aufnahmen wird aus dem Helligkeitskontrast der Platinpartikel zur Oberfläche bestimmt. Hierzu werden jeweils acht ausgewertete Bilder gemittelt. Für den Bedeckungsgrad mittels XPS wird angenommen, dass die Dicke der Platinpartikel größer ist als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Aus der chemischen Zusammensetzung der Probe kann die Bedeckung Θ wie folgt abgeschätzt werden.

$$\Theta = \frac{At\%(Pt)}{At\%(Pt) + At\%(Ti) + At\%(O)} \quad (5.1)$$

Die Daten zeigen deutlich, dass mit steigender Abscheidezeit die Bedeckung mit Platin auf der Oberfläche zunimmt. Es kommt daher in der Tat zu fortwährender Abscheidung von Platin auf der Tandemzelle, die jedoch nicht zu einer weiteren Reduzierung der Überspannung führt. Die Tandemsolarzellen mit

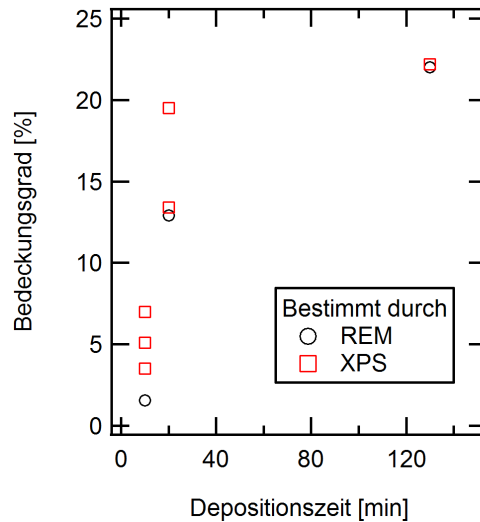


Abbildung 5.15.: Bedeckungsgrad von Platin in Abhängigkeit von der Depositionsdauer. Der Bedeckungsgrad wurde mit XPS und REM bestimmt.

TiO₂ und Platin sind daher nicht durch die Überspannung der HER limitiert. Einflüsse auf die elektrochemische Kennlinie müssen daher für die Tandemzellen mit der TiO₂-Pufferschicht hauptsächlich dem Ladungsträgertransport durch die a-Si/TiO₂-Grenzfläche zugeschrieben werden.

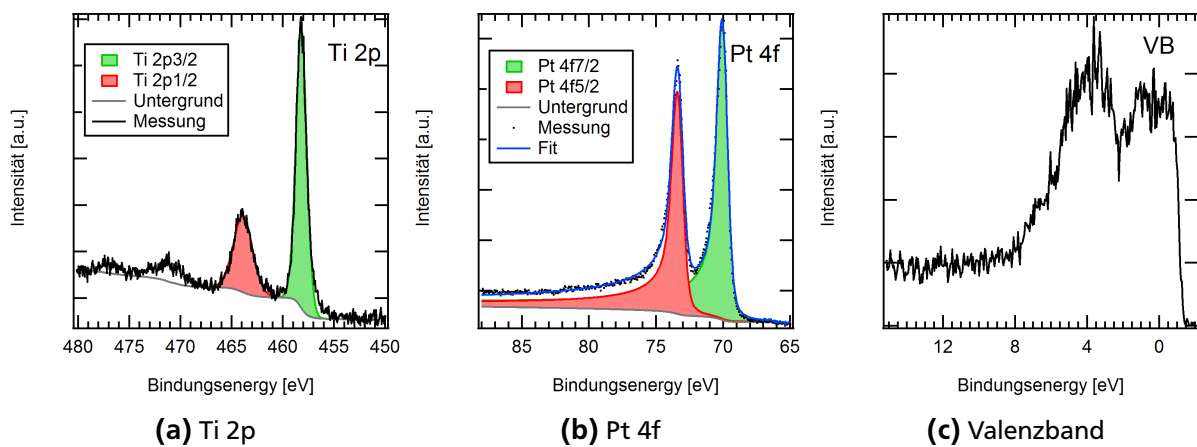


Abbildung 5.16.: XPS-Detailspektren der Probe aus Abbildung 5.13 nach 130 Minuten Platinabscheidung. Die Bindungsenergieskala ist wie gemessen dargestellt.

Die Detailspektren der untersuchten Proben unterscheiden sich bis auf ihre Intensität nicht merklich voneinander. Die gemessene Valenzbandkante zeigt bei allen Proben noch Zustände bei negativen Bindungsenergien (Abbildung 5.16c). Dies ist auf die Photospannung der Solarzelle zurückzuführen, die das gesamte Spektrum um ca. 1 V verschiebt. Diese Verschiebung ist auch aus dem Vergleich der Rumpfniveau-Bindungsenergie für Pt 4f und Ti 2p zu Literatur-Daten offensichtlich ($\Delta E(\text{Pt } 4f) = -1,02 \text{ eV}$ [105], $\Delta E(\text{Ti } 2p) = -0,82 \text{ eV}$ [106]). Eine Aufladung der Probe durch die Messung ist nicht dafür verantwortlich, da sie eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien hervorrufen würde. Der Abstand zwischen der Pt 4f und der Valenzbandkante beträgt 71,1 eV was metallischem Platin (71,09 eV) entspricht.

Die Asymmetrie der Pt 4f-Linie in Abbildung 5.16b deutet ebenfalls auf einen metallischen Charakter der Platinspezies hin. Aus der Position der Ti 2p-Linie (Abbildung 5.16a) lässt sich die Lage der Valenzbandkante der TiO₂-Schicht ableiten. Der Abstand zwischen der Ti 2p-Linie und dem Valenzband aus Kapitel 5.4 beläuft sich im Mittel auf 455,74 eV. Nach der Platinabscheidung ergibt sich damit eine Position 3,26-3,47 eV unterhalb des Fermi-niveaus von Platin. Das Fermi-niveau sollte deshalb in Anbetracht der Bandlücke von TiO₂ (3,0 eV für Rutil und 3,2 eV für Anatas [107]) relativ nahe am Leitungsband der TiO₂-Schicht liegen. Ein gehinderter Ladungstransport vom TiO₂ in den Platinkatalysator ist daher nicht zu erwarten.

5.6 Grenzfläche zwischen a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle und Titanoxid

Zur Aufklärung der Grenzfläche von amorphen Silizium zur TiO₂-Pufferschicht wurden Grenzflächenexperimente durchgeführt. Die verwendeten Tandemzellen waren a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen mit ZnO Rückkontakt (13b-212), die in 1 M HCl für 2 Minuten und anschließend in 40 %-ige NH₄F für 5 Minuten geätzt wurden. Die Abscheidung von Titanoxid erfolgte danach schrittweise mit jeweils anschließender XPS-Messung. Es wurden je ein Experiment bei Raumtemperatur und ein Experiment bei 150 °C Substrattemperatur durchgeführt. Der Gasfluss betrug 98 sccm Ar und 2 sccm O₂ bei einem Druck von 0,03 mbar.

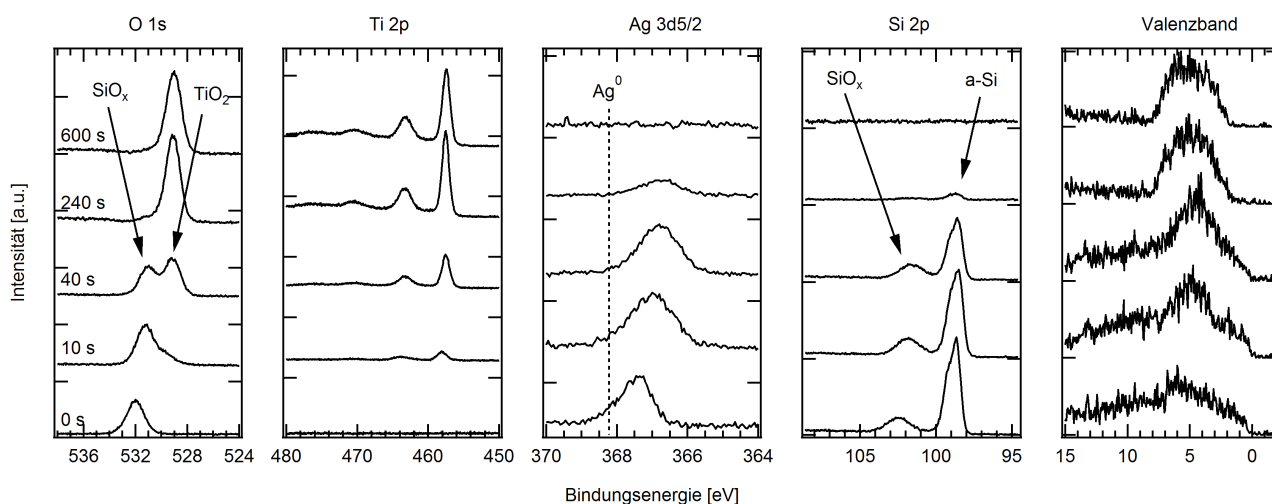


Abbildung 5.17.: Detailspektren des Grenzflächenexperiments von TiO₂ auf a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur. Die dargestellte Bindungsenergieskala ist nicht um den Photoeffekt korrigiert.

Die XPS-Spektren der beiden Grenzflächenexperimente bei Raumtemperatur und bei 150 °C zeigen die gleichen qualitativen Merkmale. Die geringen Unterschiede werden im Folgenden dargestellt. Stellvertretend sind daher in Abbildung 5.17 die Detailspektren der Deposition bei Raumtemperatur gezeigt. Trotz der Vorbehandlung mit NH₄F zeigt die Oberfläche der Probe eine deutliche SiO₂-Komponente. Die Dicke der Oxidschicht vor der Deposition beträgt 1,3 nm auf der Probe für das Experiment bei Raumtemperatur und 1,0 nm vor der Abscheidung bei 150 °C. Während der Abscheidung bei Raumtemperatur nimmt die Schichtdicke auf 2,1 nm zu. Es zeigt sich, dass das Wachstum der Oxidschicht zwischen Tandemzelle

und TiO_2 bei 150 °C deutlich schneller ist, da trotz dünnerer Oxidschicht vor der Abscheidung eine Dicke von 2,4 nm erreicht wird. Im Gegensatz zu den Messungen in Kapitel 5.4 zeigt sich bei den Ti 2p-Linien kein Anzeichen für eine Ti^{3+} -Spezies. Es ist anzunehmen, dass die Proben beim Grenzflächenexperiment eine längere Zeit dem Sauerstoffplasma ausgesetzt sind als bei der Abscheidung einer geschlossenen Schicht. Dadurch wird der Einbau von Sauerstoff während des An- und Ausschaltvorgangs der Sputterquelle erleichtert und die Ti^{3+} -Spezies wird zu Ti^{4+} oxidiert. Es ist anzunehmen, dass dies nicht nur auf den Sauerstoffgehalt des TiO_2 Einfluss hat, sondern auch auf die Zunahme der Siliziumdioxidschicht zwischen der Tandemzelle und der Pufferschicht. Bei einer einstufigen Abscheidung wird die Oxiddicke wohl geringer ausfallen als die hier gemessenen ca. 2,4 nm.

Auf beiden Proben ist ein geringer Anteil an Silber zu finden. Die Silberverunreinigung wurde vermutlich beim Aufdampfen des Silberrückkontaktes auf einer Ecke der Zelle erzeugt, der nötig war um die Tandemzelle photovoltaisch zu charakterisieren. Die Ag 3d-Linien können jedoch genutzt werden, um die Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche zu bestimmen, da aufgrund der Photospannung der Zellen die Lage im XPS sonst nicht zu bestimmen ist. Unter der Annahme, dass es sich um metallisches Silber handelt wird das Fermi-niveau zu einem Abstand von 368,22 eV zur Ag 3d_{5/2}-Linie gesetzt. [108] Es wird für die folgende Betrachtung davon ausgegangen, dass Silber während der Abscheidung als Metall vorliegt und nicht oxidiert.

Vor der Deposition von TiO_2 befindet sich das Fermi-niveau im a-Si:H nach Korrektur durch die Ag 3d-Linie bei 0,99 eV (RT) bzw. 0,63 eV (150 °C) oberhalb der Valenzbandkante. Unter Berücksichtigung der Bandlücke der a-Si:H-Schicht von 1,9 eV liegt das Fermi-niveau damit eher in der Mitte der Bandlücke. Es zeigt sich daher im XPS kein ausgeprägter n-Typ-Charakter, wie für die obere a-Si:H-Schicht zu erwarten gewesen wäre. Das Fermi-niveau scheint daher bereits vor der Abscheidung von TiO_2 an der Oberfläche durch Defekte gepinnt zu sein. Dies wird gewöhnlich durch Dangling-Bonds hervorgerufen, die an Grenzflächen von Silizium häufig anzutreffen sind. [109] Bei einem dotierten Halbleiter bildet sich dabei eine Verarmungszone an der Grenzfläche aus.

Während der Abscheidung lassen sich Veränderungen des a-Si:H-Substrats, der SiO_x -Zwischenschicht und der TiO_2 -Pufferschicht anhand der Verschiebung der zugehörigen Kernlinien (relativ zur Ag 3d Linie) beobachten (siehe Abbildung 5.18). Mit steigender Sputterzeit verschiebt sich die Si 2p-Linie des a-Si:H-Substrats zu höheren Bindungsenergien. Es kommt daher zu einer Erhöhung des Fermi-niveaus im a-Si:H bzw. zu einer Reduzierung der Verarmungszone durch die TiO_2 -Abscheidung.

Zwischen den ersten beiden Depositionsschritten kommt es jedoch zu einer deutlichen Verringerung der Bindungsenergie der Ti 2p-Linie um 0,4 eV. Dieser Effekt ist auch für die Si 2p-Linie der Siliziumoxidkomponente sichtbar. Die Ursache für die Verschiebung der Linienposition zu kleineren Bindungsenergien ist auf eine verbesserte Abschirmung der durch den Photoeffekt erzeugten Löcher zurückzuführen: Die Ausgangsoberfläche für die Abscheidung ist Siliziumdioxid, dessen Kernlinien bei einer Dicke von über 1 nm (auf Silizium) eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien durch die mangelnde Abschirmung aufweisen. [110] Bei längerem Wachstum der TiO_2 -Schicht, tritt dieser "final state"-Effekt nicht mehr so deutlich in Erscheinung und die Linien schieben zurück zu niedrigeren Bindungsenergien. Ab einer Depositionszeit von 40 s kommt es zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Ti 2p-Linie. In Folge der längeren Depositionsschritte ist anzunehmen, dass sich weniger Sauerstoff nachträglich in die

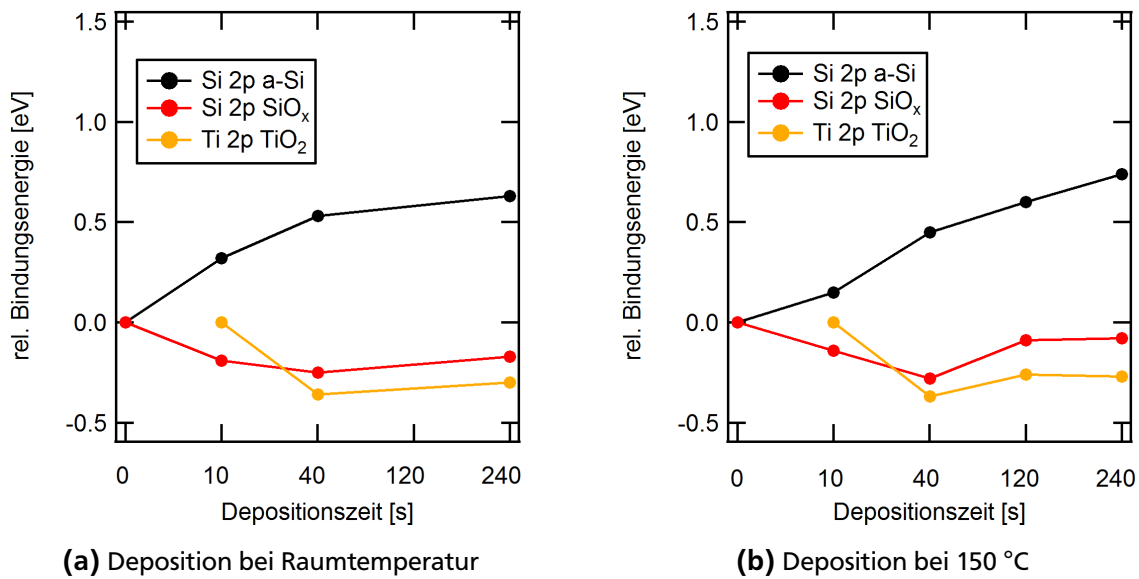


Abbildung 5.18.: Relative Verschiebung der Kernlinien in Bezug auf die Ag 3d-Linie in Abhängigkeit der Sputterzeit. Aufgetragen sind die Positionen von Si 2p vom a-Si-Substrat, von Si 2p der Siliziumoxidschicht und Ti 2p der TiO₂-Pufferschicht.

Schicht einlagern kann. Es verbleiben daher mehr Sauerstoffleerstellen im TiO₂, die zu einer Dotierung der Schicht und zu einer Erhöhung des Fermi-niveaus führen.

Lee et al. beobachteten bei der ALD-Abscheidung von TiO₂ auf Silizium eine Übergangsschicht aus Ti₂O₃. [103] Dies kann hier jedoch nicht bestätigt werden, da eine definierte Ti³⁺-Spezies fehlt. Der Unterschied von Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ ist zudem mit 1,5 eV deutlich größer als die hier beobachtete Verschiebung der Ti 2p-Linie. Die Ergebnisse des Grenzflächenexperiment decken sich jedoch mit Untersuchungen von Titanoxid auf Si, das mittels Verdampfen von Ti und anschließender Oxidation hergestellt wurde. [111]

In Abbildung 5.19 sind die Banddiagramme der Grenzschicht dargestellt, die aus der XPS-Messung nach der Abscheidezeit von 240 s ermittelt wurden. Die Position der Valenzbandkante ergibt sich aus der Lage der Si 2p_{3/2}-Linie, die einen Abstand von 98,5 eV zur Valenzbandkante des a-Si:H besitzt (vor Deposition). Der Abstand der Ti 2p_{3/2} Linie zur Valenzbandkante der TiO₂-Schicht wird nach dem letzten Abscheidungsschritt bestimmt und beträgt 455,77 eV (bzw. 455,74 eV für die Deposition bei 150 °C). Die Bandlücke von amorphen TiO₂ liegt mit 3,2-3,8 eV [112, 113, 114] höher als bei kristallinem Anatase mit 3,2 eV [107]. Für das Banddiagramm wird 3,2 eV für die Diskussion als untere Grenze angenommen. Die Bandlücke der Siliziumoxid-Zwischenschicht sollte im Bereich von 9 eV liegen. [115] Der Abstand zwischen dem Valenzband von Silizium und dem vom Siliziumoxid ist 4 - 4,5 eV. [116]

Nach dem Aufbringen der TiO₂-Schicht befindet sich das Fermi-niveau in der a-Si:H-Schicht 1,6 eV (1,4 eV bei 150°C) vom Leitungsband entfernt, wenn das Fermi-niveau durch die Korrektur über die Silberverunreinigung an der Grenzfläche definiert ist. Für die n-dotierte a-Si:H-Schicht ist nach den Angaben des Kooperationspartners eine Position von 1,7 eV entfernt vom Valenzband zu erwarten. Es kann hier gefolgert werden, dass nach einer Abscheidezeit von 240 s noch eine geringe Bandverbiegung von 0,1 V (0,3 V bei 150 °C) in der a-Si:H-Schicht verbleibt, die nur eine kleine Barriere für den Elektronentransport in die Pufferschicht darstellt. Der Leitungsbandversatz zwischen Silizium und Ti-

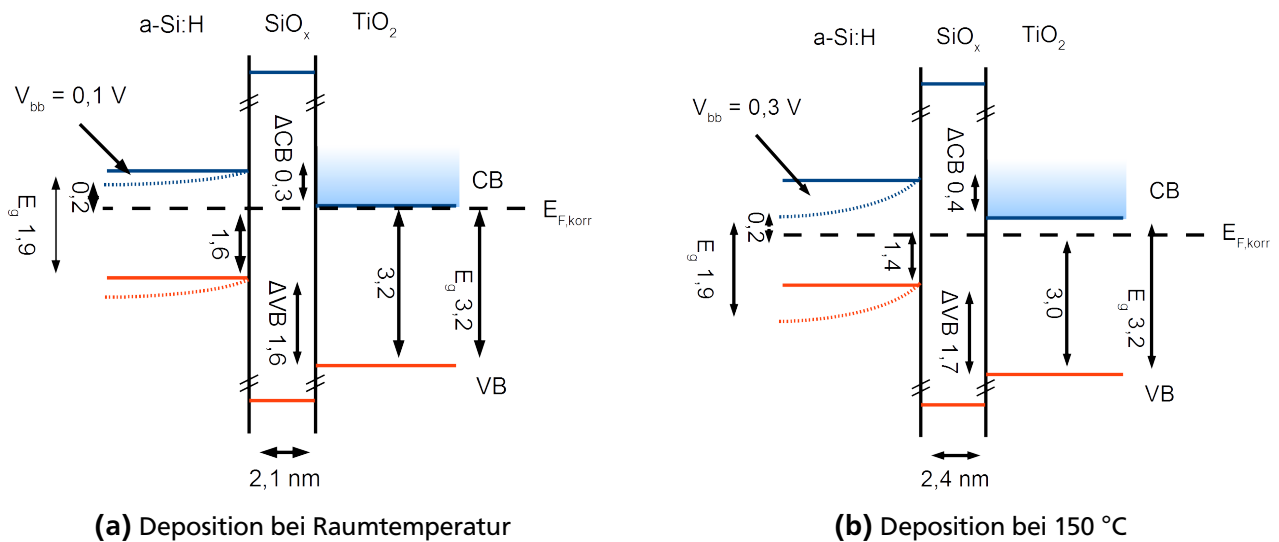


Abbildung 5.19.: Aus den XPS-Messungen (nach 240 s Deposition) ermittelte Banddiagramme der a-Si:H/TiO₂ Grenzflächen. Das angegebene Fermi-niveau $E_{F,korr}$ ist mit der Ag 3d-Linie korrigiert.

tanoxid ist negativ und stellt keine Barriere für den Elektronentransport ins TiO₂ dar. TiO₂ ist daher als Kontaktmaterial zu n-Si geeignet.

Der Ladungsträgertransport ins Valenz- oder in das Leitungsband von Siliziumdioxid ist allerdings durch die hohen Barrieren von > 4 eV praktisch nicht möglich. Aufgrund der Dicke der Oxidschicht von > 2 nm ist auch ein Tunnelprozess der Ladungsträger unwahrscheinlich. Der Ladungsträgertransport zur Pufferschicht wird daher stark von der Siliziumoxid-Zwischenschicht behindert.

Die elektrochemische Charakterisierung der beiden im Grenzflächenexperiment hergestellten Proben ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Auffällig ist der sehr deutlich sichtbare Dunkelstrom der Raumtemperatur-Probe. Um die starke Beeinflussung der Licht-Kennlinie zu vermeiden, wird für beide Proben jeweils die Differenz der Hell- und Dunkelmessung betrachtet (siehe Abbildung 5.20b). Dabei zeigt sich, dass der Unterschied der beiden Proben nur sehr gering ist. Die unterschiedliche Depositionstemperatur hat keinen merklichen Einfluss auf die Kennlinie. Allerdings zeigen beide Proben einen späten Einsatz des Photostroms, im Vergleich zu Tandemzellen, auf die in einem Schritt die TiO₂-Pufferschicht aufgebracht wurde.

Die aus dem Grenzflächenexperiment abgeleitete Bandverbiegung im Silizium scheint somit nicht für den späten Einsatz des Photostroms verantwortlich zu sein. Anderenfalls würden die unterschiedlichen Abscheidetemperaturen hier einen deutlicheren Unterschied zeigen. Es ist anzunehmen, dass sich das Fermi-niveau beim letzten Depositionsschritt noch weiter zum Leitungsband verschiebt und sich die Bandverbiegung in beiden Proben angleichen.

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.3 und 5.4 lässt sich die Dicke der Oxidschicht zwischen dem a-Si:H und der TiO₂-Pufferschicht qualitativ mit dem späten Einsatz des Photostrom korrelieren. Bedingungen, die eine dicke Siliziumoxidschicht begünstigen, wie nur eine kurze chemische Ätzung, ein erhöhter Sauerstoffanteil im Sputtergas oder das schrittweise Aufbringen der Pufferschicht während des Grenzflächenexperiments resultieren in einem späten Photostromeinsatz.

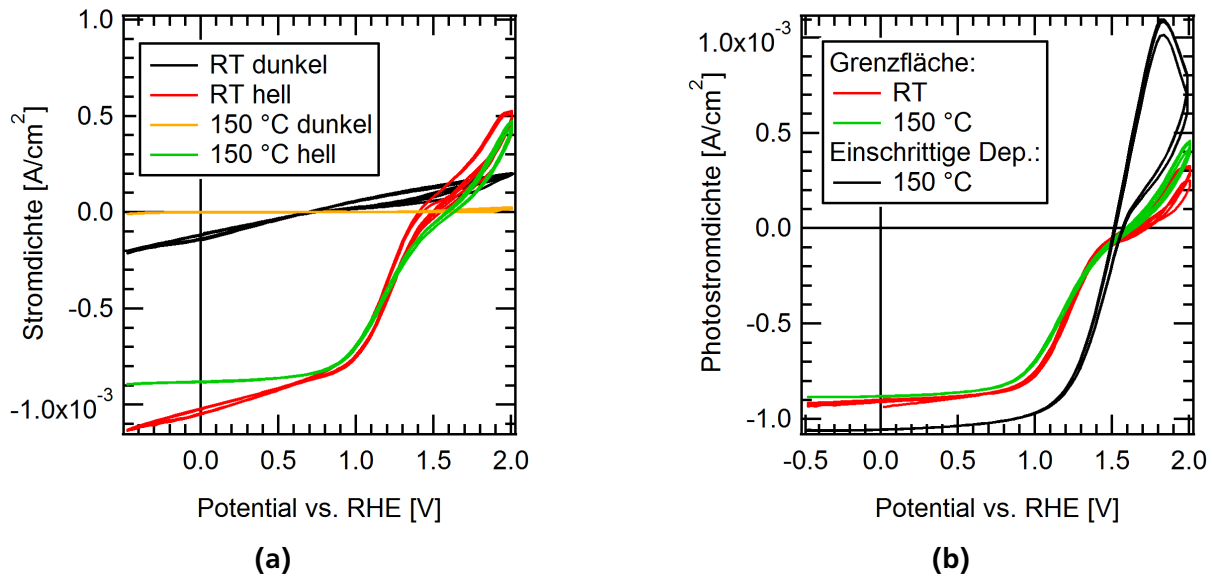


Abbildung 5.20.: (a) Zyklovoltammogramme Im Dunkeln und mit Weißlicht-LED (10 mW/cm^2) von a-Si:H/a-Si:H/TiO₂:Pt in 0,5 M H₂SO₄ nach der stufenweisen Deposition von TiO₂ bei Raumtemperatur und bei 150 °C. (b) Differenz zwischen Hell- und Dunkelmessung von Abbildung 5.20a. Zudem ist ein CV einer Probe gezeigt, auf die TiO₂ in einem Schritt abgeschieden wurde. Die gesamte Abscheidezeit betrug bei allen Proben jeweils 10 Minuten. Die Tandemzellen wurden vorher mit HCl und NH₄F geätzt. Die Scanrate beträgt 50 mV/s.

5.7 Vergleich zu Photoelektroden mit Silberrückkontakt

Die Untersuchungen der mit TiO₂-Pufferschicht geschützten Tandemzellen zeigen, dass sie im Vergleich zu den Zellen mit Silberrückkontakt deutlich stabiler in elektrochemische Messungen sind (Abbildung 5.21a). Die Proben mit Pufferschicht und partikulärem Platinkatalysator sind nicht so störanfällig für lokale Kurzschlüsse, was sie in Hinblick auf eine reale Anwendung deutlich zuverlässiger macht. Es ist ebenfalls denkbar das Konzept mit Schutzschicht und partikulärem Katalysator zur Charakterisierung von anderen photovoltaischen Systemen zu verwenden. Hierbei sind besonders Dünnschicht-Solarzellen interessant, die präparationsbedingt zu leitenden Pfaden zwischen Front- und Rückkontakt neigen (z.B. CdTe).

Die Systeme mit TiO₂ besitzen jedoch zwei Nachteile im Vergleich zu den Tandemsolarzellen mit Silberrückkontakt. Das Fehlen des metallischen Rückreflektor bei der oxidischen Pufferschicht führt zu einem geringeren Photostrom, was bei höherer Beleuchtungsstärke durch den Sonnensimulator in Abbildung 5.21b deutlich wird. Da die Optimierung der Schichtdicke der unteren p-i-n-Zelle für das System mit Silberrückreflektor durchgeführt wurde, würde somit prinzipiell eine Erhöhung der Schichtdicke die Lichtabsorption der unteren Zelle verbessern. Es ist anzunehmen, dass sich dadurch der Photostrom der Gesamtzelle ebenfalls erhöht. Die Leistung der Tandemzelle mit Silberrückreflektor wird hiermit wohl aber trotzdem nicht erreichbar sein.

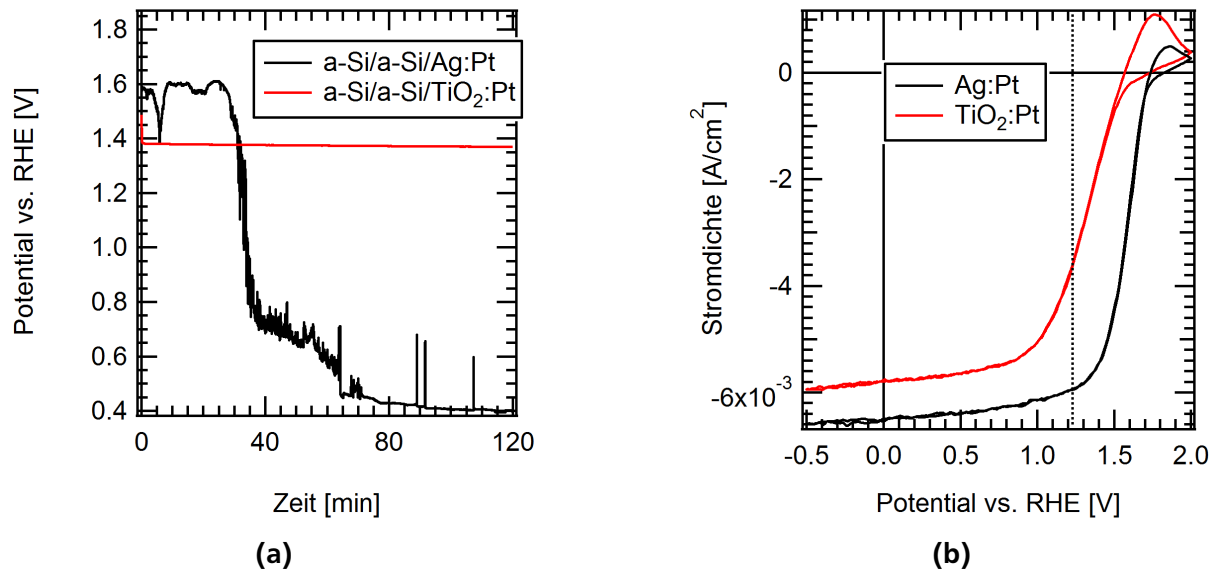


Abbildung 5.21.: Vergleich von a-Si/a-Si-Tandemzelle mit $\text{TiO}_2\text{:Pt}$ und Ag:Pt in 0,5 M H_2SO_4 . (a) Galvanostatische Messung bei $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ mit Weißlicht-LED. Die Messung wurde nach 120 Minuten gestoppt. (b) Zyklovoltammogramme unter AM1.5 (100 mW/cm^2). Die Scanrate liegt bei 50 mV/s .

Der Aufbau der PEC mit einem metallischen Kontakt zum Elektrolyten ist nur bei einer Superstrat-Geometrie möglich, bei dem das Licht durch das Glassubstrat in die Solarzelle eindringt. Ein Wechsel des Aufbaus zu einer Substrat-Solarzelle könnte hier entscheidende Vorteile bringen. Zum einen können günstigere Metallsubstrate verwendet werden, die durch ihre hohe Querleitfähigkeit auch großflächigere Solarzellen ermöglichen. [28] Zum anderen kann hier die Pufferschicht mit dem Elektrolyt als transparenter Frontkontakt fungieren. Durch geschickte Größenverteilung des Katalysatormaterials kann zudem die Lichteinkopplung in die Solarzelle verbessert werden. [117] Es wäre daher interessant die Erkenntnisse von den Untersuchungen der TiO_2 auf eine Tandemzelle mit Substrat-Geometrie anzuwenden.

Eine weitere Herausforderung der Proben mit TiO_2 ist, das Kontaktverhalten der Pufferschicht zu der Tandemzelle zu verbessern. Der etwas flachere Anstieg des Photostroms der Probe mit TiO_2 reduziert das Potential am MPP im Vergleich zu der Probe mit Silberrückkontakt. Es wurde bis jetzt noch keine umfangreiche Optimierung der TiO_2 -Pufferschicht durchgeführt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch gezieltes Einstellen der Abscheidebedingungen der Pufferschicht die Kennlinie der Photoelektroden verbessert werden kann. Bei der Sputterdeposition lassen sich durch die Wahl des Sauerstoffpartialdrucks die oxidativen Bedingungen kontrollieren und das Wachstum der Siliziumdioxidschicht zwischen der Tandemzelle und der Pufferschicht lässt sich reduzieren. Zudem kann auch die Leitfähigkeit der TiO_2 -Schicht durch Dotierung mit Nb verbessert werden. [118, 119, 120] Das System mit TiO_2 besitzt deshalb noch ein großes Potential für Optimierungen.



6 Nickeloxid als Pufferschicht auf Tandemsolarzelle

Nickel wird häufig in Elektrolyseuren als Elektodenmaterial eingesetzt, da es im alkalischen Bereich eine hohe Stabilität aufweist. [121] Nickel und Nickelverbindungen sind zudem effiziente, edelmetalfreie Katalysatoren für die HER. [69, 122, 123] Es ist daher interessant Nickeloxid als Pufferschicht für die Tandemzellen zu untersuchen, da es einerseits als Schutzschicht eingesetzt werden kann und andererseits, Nickel als katalytisch aktives Material, die Verwendung eines zusätzlichen Edelmetallkatalysators gegebenenfalls überflüssig macht. Für die Untersuchung der Pufferschicht wurde NiO mittels Magnetron-Sputtern auf Corning-Glas, ITO (Corning-Glass) und die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle (14b077) aufgebracht. Die Abscheidung und Charakterisierung der Schicht mit XPS wurde am Darmstädter System für Materialforschung (DAISY-MAT) durchgeführt, das mit einem XPS-System von Physical Electronics GmbH ausgestattet ist. Die XPS Messung wurde an der Schicht auf dem ITO-Substrat durchgeführt. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte anhand der Schicht auf Glas durch XRD an einem Dünnschicht-Röntgendiffraktometer SmartLab® von Rigaku mit 9 kW Drehanode. Die spezifische Leitfähigkeit von NiO wurde durch eine 4-Punktmessmethode ermittelt.

Die Abscheidung der NiO-Schicht erfolgte durch reaktives Sputtern von einem metallischem Ni-Target (Alineason Materials Technology GmbH, 99,99 %). Die Gaszusammensetzung betrug 80(Ar)/20(O₂) bei einem Gesamtfluss von 20 sccm und einem Druck von 0,005 mbar. Bei einer DC-Spannung von 349 V und einer Leistung von 40 W wurde eine Abscheiderate von 1,4 nm/min erreicht. Bei Raumtemperatur wurde auf die Tandemzelle eine NiO-Pufferschicht von 88 nm abgeschieden.

Als Referenz für die elektrochemische Charakterisierung wurde Platinfolie (99,99 %, Alfa Aesar), Nickelfolie (99,5 %, Alfa Aesar) und eine a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle mit TiO₂-Pufferschicht und elektrochemisch deponiertem Pt-Katalysator verwendet. Die Metallfolien wurden vor der Messung mit Aceton, Isopropanol und Wasser gereinigt und 3 mal von -1 bis 1,5 V vs. RHE mit 50 mV/s in dem verwendeten Elektrolyt zyklert. Die Tandemzelle mit TiO₂ und Pt entspricht der Probe aus Kapitel 5.3 mit Vorbehandlung in HCl und NH₄F.

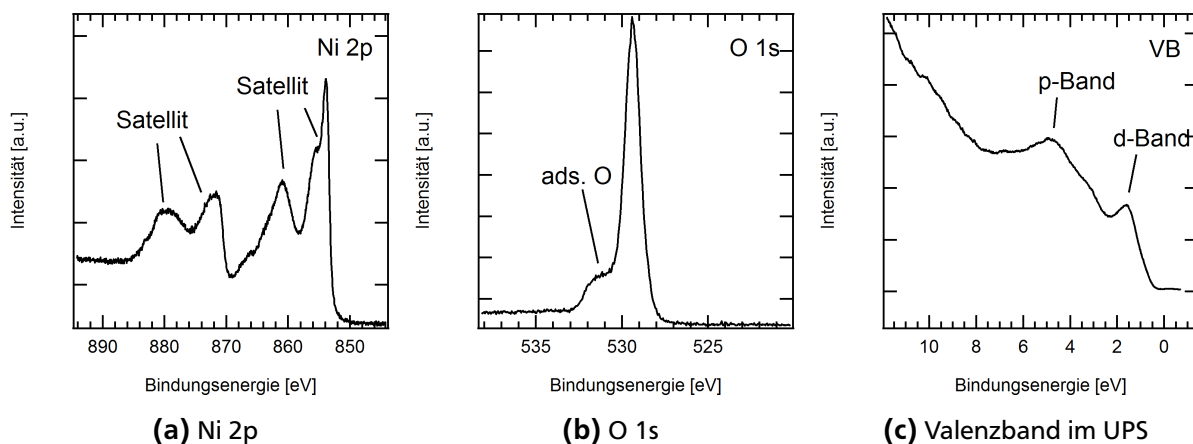


Abbildung 6.1.: Photoelektronenspektren von der NiO-Pufferschicht.

Die XPS-Untersuchung der NiO-Schicht ergibt einen Anteil von 44 % Sauerstoff im Nickeloxid. Eine Verunreinigung durch Kohlenstoff ist nicht zu erkennen. Die Ni 2p_{3/2}-Linie (853,95 eV) zeigt die typische Form von Nickel(II)-Oxid mit den Satelliten bei 6 und 1,5 eV entfernt von der Hauptbande.[124, 125] Ein Anteil an metallischem Nickel ist nicht zu erkennen. Die Schulter der O 1s-Bande (529,38 eV) bei höheren Bindungsenergien kann einer Oberflächenkomponente zugeordnet werden, die aus OH oder adsorbiertem Sauerstoff besteht. [126] Eine OH-Spezies ist jedoch auszuschließen, da die Probe vor der Messung das Vakuum-System nicht verlassen hat. Das UPS-Spektrum zeigt die typischen Emissionen von NiO bei 2 eV und bei 5 eV. [127, 128] Das Valenzbandmaximum liegt bei 0,65 eV und die Austrittsarbeit ist 5,16 eV. Die Bandlücke von NiO wird in der Literatur zwischen 3,1 und 4 eV angegeben. [129, 130, 131] Da das Fermi-niveau in der Messung näher am Valenzband liegt, wird angenommen, dass es sich um eine p-leitende NiO-Schicht handelt. Dies entspricht auch theoretischen Betrachtungen, das NiO aufgrund seiner Defektchemie nur in einem p-leitenden Zustand vorliegen kann. [132]

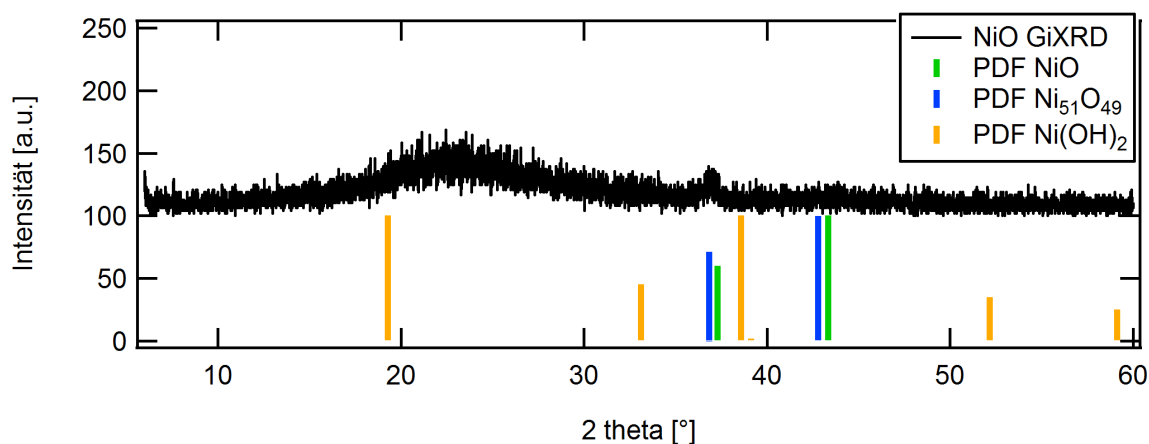


Abbildung 6.2.: Röntgendiffraktogramm mit streifendem Einfall von NiO auf Glassubstrat.

Die XRD-Messung der Nickeloxidschicht zeigt keine ausgeprägten Reflexe (siehe Abbildung 6.2). Lediglich bei 36,90 ° ist in der XRD ein kleiner Reflex zu sehen. Ein Vergleich zu Pulverdiffraktogrammen (PDF) von NiO [133] und Ni₅₁O₄₉ [134] zeigt eine Übereinstimmung mit dem Reflex bei 37,28 °. Der im PDF intensivere Reflex bei 43,32 ° ist allerdings nicht mehr zu erkennen. Eine reduzierte Intensität des zweiten Reflex wurde von Chen et. al bei NiO-Schichten festgestellt, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wurden und ein Sauerstoffdefizit aufzeigen. [135, 136] Dies deckt sich daher mit den Ergebnissen aus der XPS-Analyse. Ni(OH)₂ zeigt in diesem Bereich keine passenden Reflexe. [137] Es ist daher anzunehmen, dass die Schicht aus NiO besteht. Der kristalline Anteil der Schicht ist in Anbetracht der geringen Reflexintensität sehr klein.

Als Referenzsystem für die HER mit NiO wird eine metallische Nickel-Folie verwendet. Die Wasserstoffentwicklung an Nickelfolie (vergleiche Abbildung 6.3a) zeigt eine Überspannung von 0,34 V (positive Scanrichtung) bei einer Stromdichte von 10 mA/cm². Sie liegt damit 80 mV höher als bei der Platinelektrode, die eine Überspannung von 0,26 V aufweist. In Bezug auf die Überspannung lassen sich auch bei der Nickelfolie keine Unterschiede zwischen 0,1 M KOH und 1 M NaOH feststellen. In 1 M NaOH zeigt die Nickelfolie allerdings eine sehr deutliche Nebenreaktion, die eine kathodische Stromdichte im

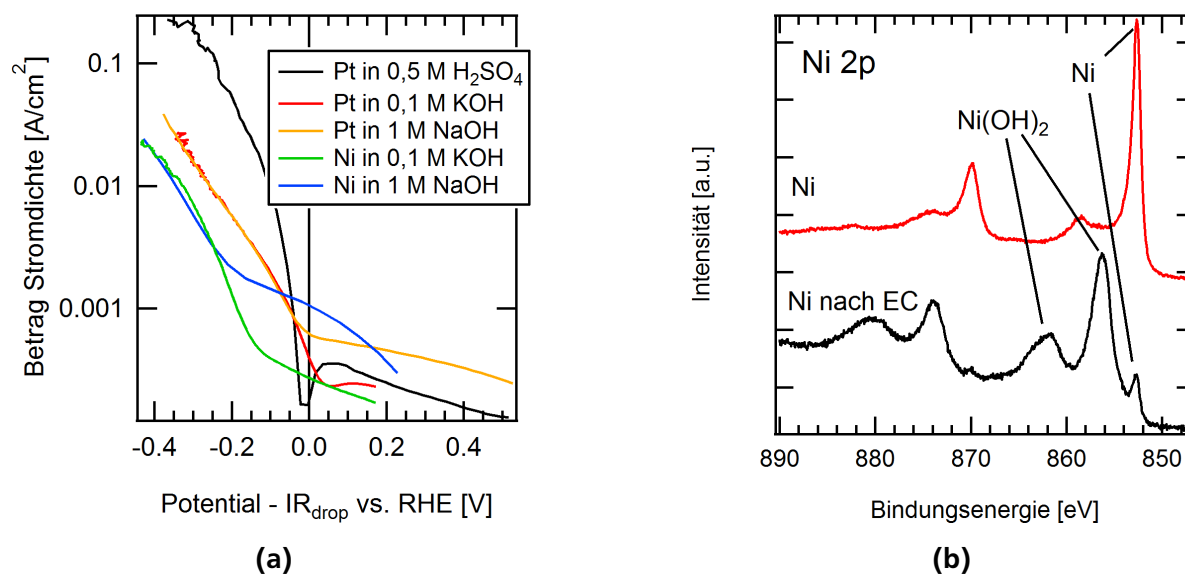


Abbildung 6.3.: (a) HER mit Platin- und Nickelfolie in alkalischer Lösung. Die Scanrate beträgt 1 mV/s. Logarithmische Darstellung des Betrags der Stromdichte (Scan in anodische Richtung). (b) Ni 2p-Spektrum von metallischem Nickel und der Nickelfolie nach der elektrochemischen Messung.

Bereich von 1 mA/cm^2 verursacht. Dieser Untergrundstrom ist bei der Messung in 0,1 M KOH nicht sehr ausgeprägt.

Aus der Steigung der Tafelgeraden ergibt sich ein exponentieller Faktor von 35 bzw. 39 mV/Dekade und eine Austauschstromdichte von $1,8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ für 0,1 M KOH bzw. 1 M NaOH. Der exponentielle Faktor fällt damit etwas geringer aus als Vergleichswerte aus der Literatur, die zwischen 67 und 87 mV/Dekade variieren. Die Austauschstromdichte für Nickel wird mit $1,3 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ angegeben. [138, 139] Die gemessene Austauschstromdichte entspricht daher den Literaturwerten.

Nickel-Elektroden können in alkalischen Elektrolyten zu Nickeloxid und Nickelhydroxid oxidiert werden. Nickel zeigt deshalb beim Zyklieren eine Reduktion des Oxids vor dem Einsatz der HER. [140, 141] In Abbildung 6.3b ist eine XPS-Messung der verwendeten Nickelfolie nach der elektrochemischen Charakterisierung dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum von reinem Nickel abgebildet. Neben der Emissionslinie bei 852,7 eV, die metallischem Nickel zugeordnet werden kann, zeigt das Spektrum der Folie nach der elektrochemischen Untersuchung Banden bei 856,4 und 861,9 eV. Diese Emissionen sind charakteristisch für Ni(OH)_2 . [142] Es kommt daher zur Bildung einer Nickelhydroxid-Oberfläche. Die Reduktion von Ni^{2+} kann daher die beobachtete Nebenreaktion bei der Messung mit 1 M NaOH hervorrufen. Es ist auch denkbar, dass die Reduktion von gelöstem Sauerstoff einen weiteren Beitrag zu diesem Untergrundstrom leistet. Der Einfluss des Kations Na^+ oder K^+ auf diese Reaktion ist jedoch nur gering und erklärt nicht den großen Unterschied der beiden Elektrolyten. [143, 144] Eine Erhöhung der Konzentration der alkalischen Lösung reduziert gewöhnlich die ORR. [145] Dies spricht daher gegen die Vermutung, dass die ORR für den Untergrundstrom verantwortlich ist.

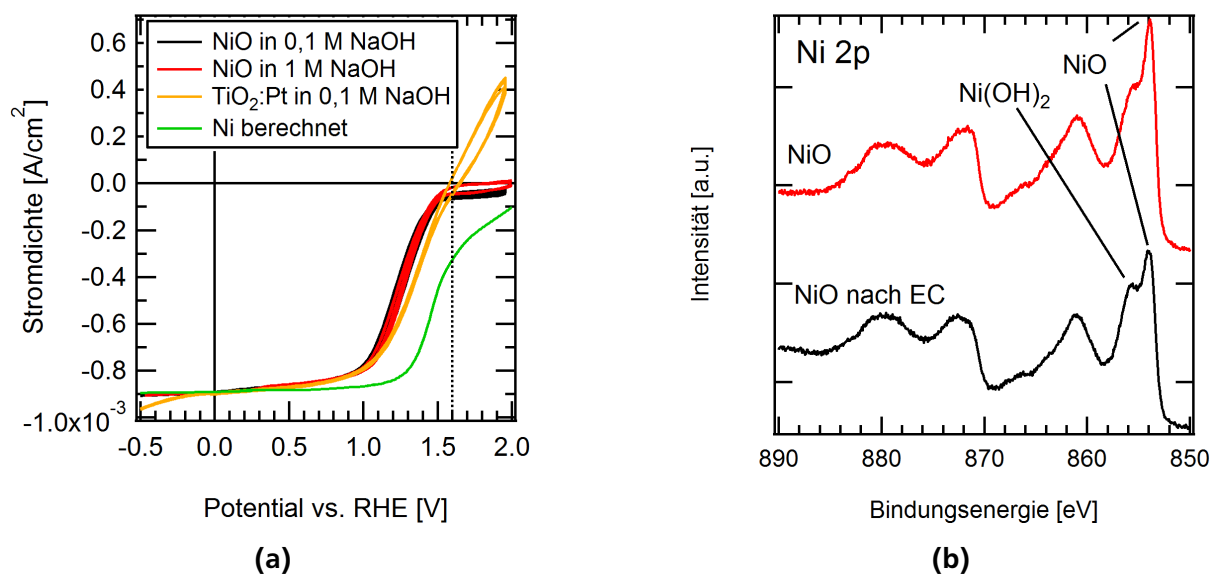


Abbildung 6.4.: (a) a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle mit Nickeloxid-Schutzschicht und a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle mit TiO₂:Pt-Pufferschicht in NaOH. Die Scanrate beträgt 50 mV/s. Die Lichtquelle ist die weiße LED (10 mW/cm²). Zudem ist eine berechnete Kennlinie einer a-Si:H/a-Si:H-Elektrode mit Nickelkontakt gezeigt. (b) Ni 2p-Spektrum von NiO vor und nach der elektrochemischen Messung.

Abbildung 6.4a zeigt die mit NiO-Schutzschicht versehene a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle in 0,1 und 1 M NaOH unter Licht. Die Messung zeigt, dass die Konzentration des Elektrolyten keinen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten hat. Bei 1,6 V vs. RHE ist die Photostromstufe der Probe mit Nickel zu erkennen. Ihr Verhalten ähnelt in diesem Potentialbereich der Photoelektrode mit TiO₂ und Pt. Oberhalb von 1,6 V vs. RHE unterscheiden sich beide Systeme. Die Probe mit NiO zeigt oberhalb der Photostromstufe keine ausgeprägte Oxidation von Wasserstoff, wie es bei Platin beobachtet werden kann. Der Strom steigt bei NiO zwischen 1,6-2 V nur langsam an.

Zum Vergleich ist in Abbildung 6.4a eine berechnete Kennlinie dargestellt, die sich aus dem photovoltaischen Verhalten der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle und der elektrochemischen Messung der Nickelelektrode zusammensetzt. Sie zeigt wie die Probe mit NiO ausgehend vom Stromnullpunkt einen Bereich, wo der kathodische Strom zunächst langsamer ansteigt. Es kann geschlossen werden, dass auch der Bereich der Probe mit NiO oberhalb von 1,6 V vs. RHE nicht durch die HER, sondern wie bei der Nickelelektrode durch eine Nebenreaktion hervorgerufen wird. In der XPS-Untersuchung der Tandemzelle nach der elektrochemischen Charakterisierung ist neben der Hauptlinie von NiO eine leichte Emissionszunahme bei 855,6 eV zu erkennen (Abbildung 6.4b). Im Hinblick auf die Messungen der Nickelfolie in Abbildung 6.3b kann diese Emission einer Ni(OH)₂-Spezies zugeordnet werden. Der Anteil an Ni(OH)₂ ist hier jedoch deutlich geringer als bei der Metallfolie. Die Oberfläche, die während der elektrochemischen Messung in Kontakt zum Elektrolyten steht, besteht folglich sowohl bei der NiO-Pufferschicht als auch bei der Metallfolie aus Ni(OH)₂.

Der zweite Bereich mit höherer Steigung in Abbildung 6.4a ist der HER zuzuordnen. Er ist bei der berechneten Kennlinie um 200 mV zur Probe mit NiO in anodische Richtung verschoben. Es ist daher

anzunehmen, dass die Tandemzelle mit NiO einen zusätzlichen Widerstand beim Ladungstransport über die Pufferschicht aufweist. Der spezifische Widerstand der Schicht beträgt aus der Vierpunkt-Messung 293 Ohm cm. Dies ergibt mit der Schichtdicke von 88 nm einen geringen flächenspezifischen Widerstand von 2,6 mOhm cm². Die Leitfähigkeit der Schicht ist daher nicht die Ursache für den Verlust an Photospannung. Es ist daher zu klären, ob der Ladungstransfer über die Grenzschicht zwischen Tandemzelle und NiO für den zusätzlichen Widerstand verantwortlich ist.

Das Ergebnis, dass die Probe mit NiO ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die HER zeigt wie die Probe mit TiO₂:Pt war nicht zu erwarten, wenn vorausgesetzt wird, dass der Widerstand für den Ladungsträgertransport durch beide Pufferschichten annähernd gleich ist. Da die Überspannung der HER bei Nickel um 80 mV höher ist als bei Platin, muss der Ladungstransport durch die NiO-Pufferschicht besser sein als bei der Probe mit TiO₂ und Pt, um die größere Überspannung auszugleichen.

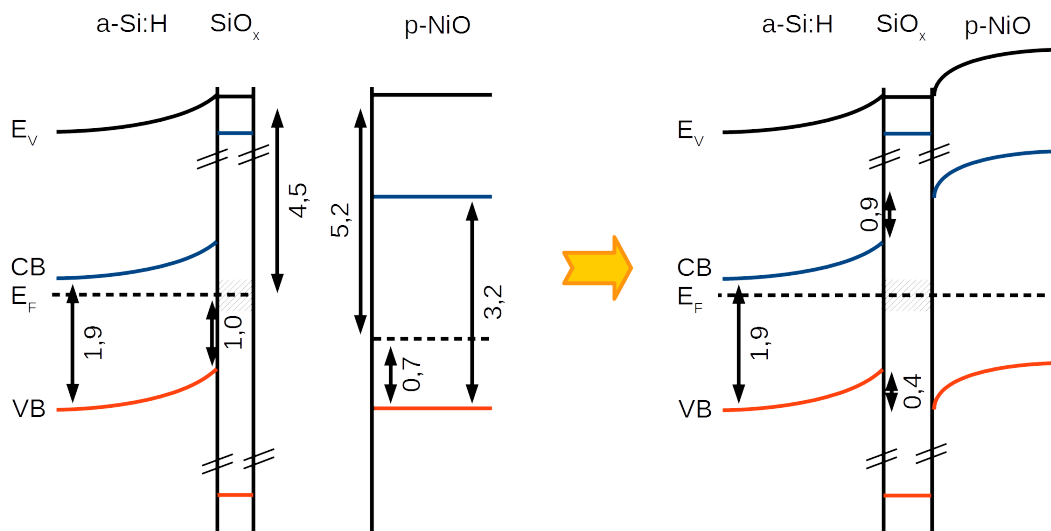


Abbildung 6.5.: Aus Photoelektronenspektren ermittelte Werte für Austrittsarbeit und Position des Valenzbands von a-Si:H und NiO. Für die a-Si:H-Oberfläche werden die Annahmen aus Kapitel 5.6 übernommen. Konstruiertes Energiebanddiagramm der a-Si/NiO-Grenzfläche vor und nach Angleichung der elektrochemischen Potentiale.

Ohne ein Grenzflächenexperiment ist die Aufklärung der Bandanpassung zwischen NiO und der Tandemzelle nicht direkt möglich. Aus den XPS-Daten (siehe Abbildung 6.1) von der NiO-Schicht lässt sich jedoch ableiten, wie ein Energiebanddiagramm der Grenzschicht zwischen der Tandemzelle und der Nickeloxid-Schutzschicht aussehen kann. Hierzu wird angenommen, dass sich die Bandanpassung getreu der Austrittsarbeitsdifferenz ausbildet (nach Anderson [146]). Die Austrittsarbeit der Tandemzelle (4,5 eV), die Position der Valenzbandkante (1,0 eV) und die Bandlücke der a-Si:H-Schicht (1,9 eV) wird von der Probe (Abscheidung bei Raumtemperatur) aus Kapitel 5.6 entnommen. (Wegen des sichtbaren Photoeffekts während der XPS-Messung werden die Energien korrigiert und relativ zur Ag 3d-Linie verwendet.) Aufgrund der Lage des Fermi-niveaus in der Mitte der Bandlücke des Silizium wird angenommen, dass die Oberfläche durch Defekte gepinnt ist, da die oberste Silizium-Schicht hoch n-dotiert sein sollte. Für die NiO-Schicht wird eine Bandlücke von 3,2 eV angenommen. [131]

Nach Kontaktbildung (siehe Abbildung 6.5) ist ein Auffüllen des pinnenden Zustands an der Siliziumoberfläche, das bei der Titanoxidabscheidung beobachtet wurde, aufgrund der hohen Austrittsarbeit des NiO (5,16 eV) unwahrscheinlich. Es ist zu erwarten, dass die Bandverbiegung im Silizium erhalten bleibt. Wenn das Fermi-niveau in der Nickelschicht ausreichend frei beweglich ist, kann sich eine Verarmungszone mit einer Bandverbiegung von bis zu 0,7 eV an der Grenzfläche bilden. Für Elektronen bzw. Löcher, die sich von der Tandemzelle in die NiO-Schicht bewegen, existiert eine Barriere in Form eines Bandversatzes von 0,9 eV bzw. 0,4 eV. Ein Bandtransport über die Grenzfläche sollte daher insbesondere für Elektronen erschwert sein. Aus dem Energiebanddiagramm lässt sich nicht verstehen, warum die Probe mit der NiO-Schicht in der elektrochemischen Messung ein mit der TiO₂-Pufferschicht vergleichbar gutes Verhalten zeigt. Ein alternativer Mechanismus zum Bandtransport könnte die Rekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche sein.

Ein ähnliches Problem stellt sich an der Grenzfläche von NiO zum Elektrolyten. Bei der HER müssen Elektronen aus dem NiO in das Redox-System transferiert werden. Ein p-dotierter Halbleiter ist aufgrund der geringen Elektronendichte nicht dafür geeignet. Wie bei der XPS-Messung der Pufferschicht deutlich wurde, bildet sich ein Nickelhydroxid auf der Oberfläche. Inwieweit der Ladungstransport zwischen Oxid und Hydroxid abläuft bleibt aufzuklären. Ein Transport über eine Rekombination an der Oberfläche wäre auch hier ein denkbarer Mechanismus.

Der zeitliche Rahmen dieser Arbeit ermöglichte es leider nicht, die Fragen über den Ladungstransfer von Tandemsolarzelle über die Nickeloxid-Pufferschicht in das Redox-System abschließend zu beantworten. In zukünftigen Studien ist es daher wichtig das Kontaktverhalten von NiO zu der Tandemsolarzelle in einem Grenzflächenexperiment experimentell aufzuklären. Es stellt sich zudem die Frage, wie die katalytische Aktivität der NiO-Schicht gegenüber metallischem Nickel ist und ob die Bedingungen während der Sputterabscheidung die Überspannung der HER beeinflussen. Die ersten Ergebnisse mit Nickeloxid sind vielversprechend und weitere Untersuchungen sind von großem Interesse, da eine katalytisch aktive Pufferschicht im Vergleich zu einer Pufferschicht mit Katalysator verschiedene Vorteile bietet: Zum einen muss hier nicht ein weiteres Katalysatormaterial angebunden werden, dass den chemischen und mechanischen Belastungen während der HER standhält. Zum anderen bleibt die katalytische Effizienz der Elektrode länger erhalten, auch wenn es zu einem langsamen Auflösen der Pufferschicht kommt. NiO kann damit dem Pufferschicht-System mit zusätzlichem Katalysator in Hinblick auf die Lebensdauer und die Rentabilität überlegen sein.

7 Zinkoxid-Kontaktschicht auf Tandemsolarzelle

Es wurden bereits drei Systeme von Photoelektroden untersucht. Zum einen wurde die Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt verwendet. Die dabei auftretenden Verluste zwischen photovoltaischem System und PEC werden lediglich durch die elektrochemische Reaktion hervorgerufen. Die Silberschicht weist allerdings eine geringe mechanische Stabilität auf, wodurch diese Photoelektroden in der elektrochemischen Messung sehr instabil sind. Als zweites und drittes System wurden statt der Silberschicht eine nichtmetallische Pufferschicht aus TiO_2 bzw. NiO direkt auf die Tandemzelle abgeschieden. Letztere besitzen eine gute chemische Stabilität. Die Schutzschichten weisen allerdings einen höheren Widerstand für den Ladungsträgertransport auf. Diese Systeme sind daher im Vergleich zu den Photoelektroden mit Silberrückkontakt nicht so effizient. In diesem Kapitel wird mit der Verwendung einer ZnO -Schicht zwischen Tandemzelle und Pufferschicht ein weiterer Ansatz vorgestellt, der versucht die Vorteile der vorigen System miteinander zu verbinden. Die Tandemzelle und die ZnO -Zwischenschicht bilden einen sehr guten elektrischen Kontakt und die Solarzelle wird bei der Abscheidung der Pufferschicht durch das ZnO geschützt. [147, 148] Zudem besitzt ZnO als oxidisches Material eine gute mechanische Stabilität auf der Tandemzelle. [149]

7.1 Elektrochemisches Verhalten der Zinkoxid-Schicht

Zunächst wird das Verhalten der ZnO -Zwischenschicht ohne eine zusätzliche Pufferschicht vorgestellt. Es kommt eine $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzelle (11b-379) zum Einsatz, die mit einem ZnO Rückkontakt bedeckt ist. Das ZnO ist mit Aluminium dotiert und weist daher eine hohe n-Leitfähigkeit auf. Die ZnO -Schicht wurde nach der Herstellung der Tandemzelle in Jülich durch Sputtern aufgebracht und besitzt eine Dicke von ca. 70 nm. Da aufgrund des fehlenden metallischen Rückkontakts keine genauen photovoltaischen Kennwerte der Zelle vorhanden sind, wird davon ausgegangen, dass die Solarzelle etwas reduzierte Kennwerte aufweist, als die in Kapitel 4.8 gemessene $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Zelle mit Silberrückkontakt.

Zink bzw. Zinkoxid zeigt in wässrigen Medien laut Pourbaix-Diagramm nur eine Stabilität zwischen pH 8 und 12. [150] Es gibt bei 25 °C keinen pH-Bereich indem Zink passiviert wird, wenn die Konzentration der gelösten Zink-Spezies unterhalb von 1 $\mu\text{mol/l}$ liegt. Um die Auflösung der Zinkoxid zu verzögern wird die elektrochemische Untersuchung in einer fertigen Phosphat-Pufferlösung (pH 7, Carl Roth GmbH + Co. KG) durchgeführt.

In der XPS-Analyse (Abbildung 7.1) der ZnO -Schicht auf der Tandemzelle sind neben Kohlenstoffverunreinigungen nur Zn und O zu erkennen. Der Zn 2p Peak liegt bei 1022,39 eV und die O 1s Linie ist bei 531,79 eV zu finden. Dies entspricht den Linienpositionen in ZnO . [151] Die Valenzbandkante der ZnO -Schicht liegt bei 3,53 eV. Dies bestätigt in Hinblick auf die Bandlücke von 3,3 eV [152, 153], dass die Schicht sehr hoch n-dotiert ist. Eine hohe Leitfähigkeit der Kontaktschicht erklärt auch, warum bei dieser Tandemzelle die Spektren keine Verschiebung durch die Photospannung der Tandemzelle aufweisen,

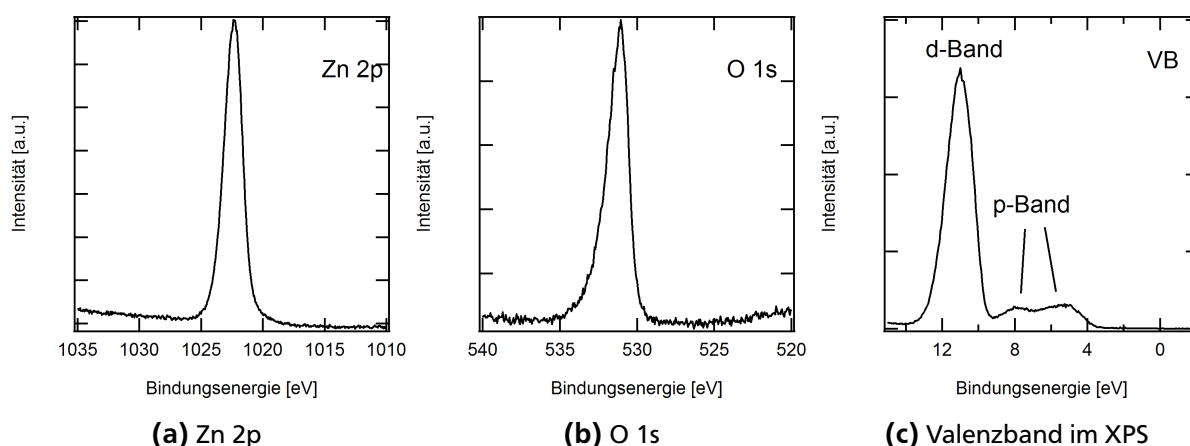


Abbildung 7.1.: Photoelektronenspektren der ZnO-Sicht auf a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle.

wie es bei anderen XPS-Messungen der Tandemzellen beobachtet wurde. Die Austrittsarbeit der Probe beträgt 3,05 eV.

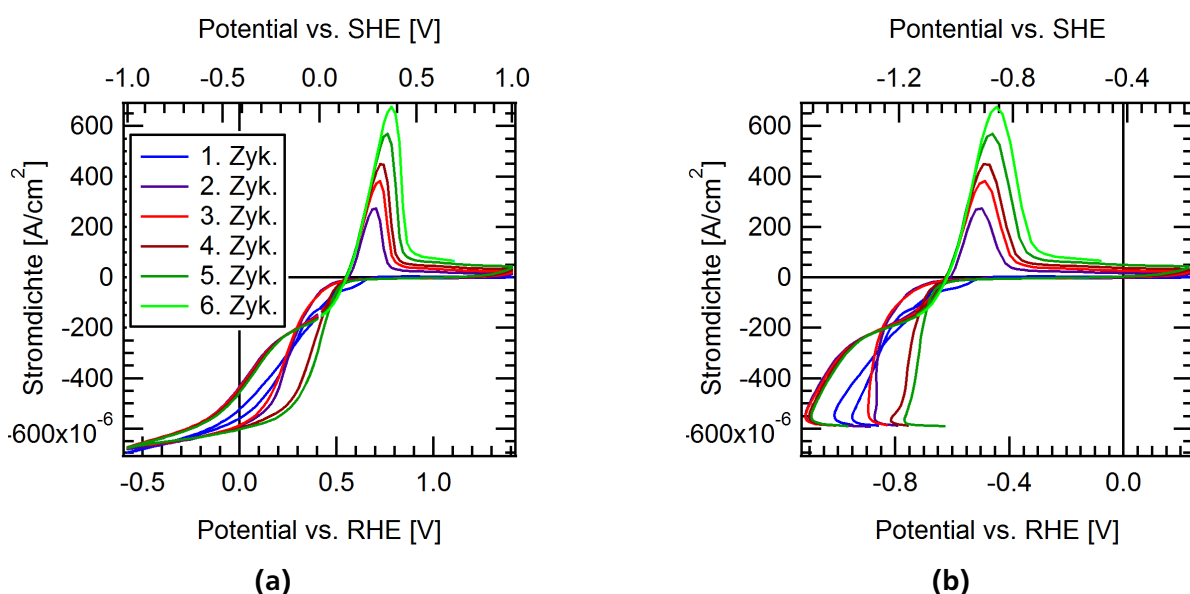
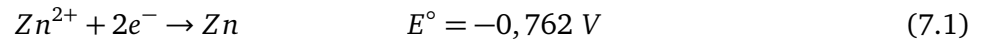


Abbildung 7.2.: (a) Zyklovoltammogramm von a-Si:H/ μ c-Si:H/ZnO mit weißer LED (10 mW/cm^2) in Phosphatpuffer (pH 7). Scanrate beträgt 50 mV/s. (b) Messung aus Abbildung 7.2a, bei der die photovoltaischen Kennlinie der Tandemzelle herausgerechnet ist.

In Abbildung 7.2a sind die ersten 6 Zyklen der Tandemzelle mit ZnO gezeigt. Der Einsatz des Photostroms ist bei 0,5 V vs. RHE zu erkennen. Der Photostrom wird bei dieser Messung deutlich durch eine Redoxreaktion überlagert. Nach jedem Zyklus erhöhen sich die Redoxpeaks auf kathodischer und auf anodischer Seite.

In Abbildung 7.2b ist das Zyklovoltammogramm bei Licht korrigiert dargestellt, indem die photovoltaische Kennlinie der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle (Abbildung 4.19c) herausgerechnet worden ist. Die Darstellung sollte daher das elektrochemische Verhalten der ZnO-Schicht ohne Solarzelle widerspiegeln. Zu beachten ist hier der geänderte Potentialbereich. Das beobachtete Redoxpaar befindet sich demnach

ohne die Photospannung der Tandemzelle bei -1 V vs. SHE. Die Reduktion von Zink erfolgt nach der elektrochemischen Spannungsreihe bei $E^\circ = -0,762$ V vs. SHE. [154]



Bei niedrigen Konzentrationen von $1 \mu\text{mol/l}$ der gelösten Zink-Ionen verschiebt sich das Potential der Redoxreaktion nach der Nernst-Gleichung (Gleichung 2.11) auf -0,925 V vs. SHE. Obwohl die Reaktion in der Spannungsreihe für eine metallische Zinkelektrode gilt, zeigt dieses Potential eine sehr gute Übereinstimmung mit dem hier beobachteten Redoxpaar. Es kann daher angenommen werden, dass die Nebenreaktion durch Reduktion und Oxidation von Zink aus der ZnO-Pufferschicht hervorgerufen wird. Nach der elektrochemischen Messung ist im Messbereich die tiefblaue ZnO-Schicht nicht mehr zu erkennen, sondern es ist nur die matt-graue Siliziumoberfläche zu sehen. Die Pufferschicht ist demnach während der elektrochemischen Messung bei pH 7 nicht stabil.

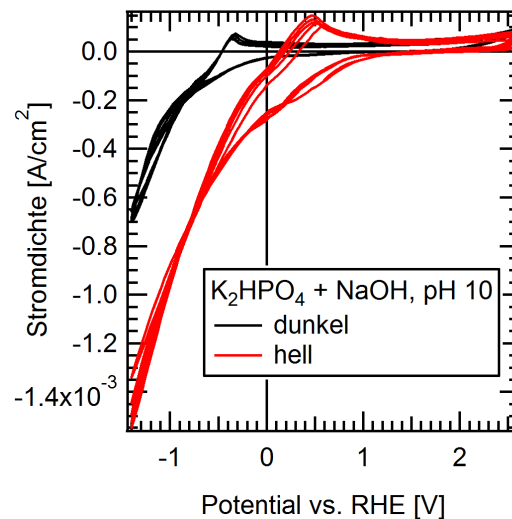
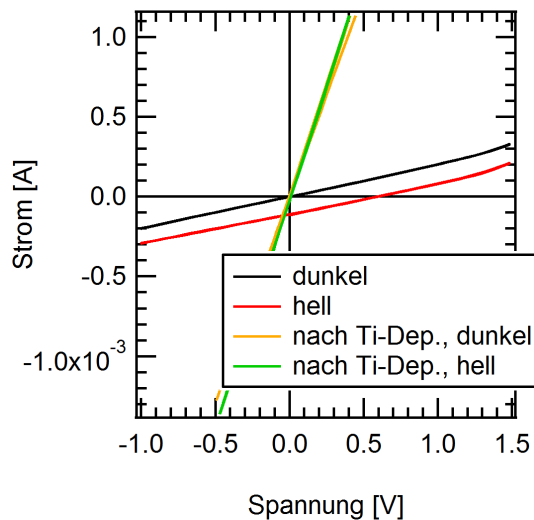


Abbildung 7.3.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H/ZnO}$ im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm^2) in $1 \text{ M K}_2\text{HPO}_4$ (mit NaOH auf pH 10 eingestellt).

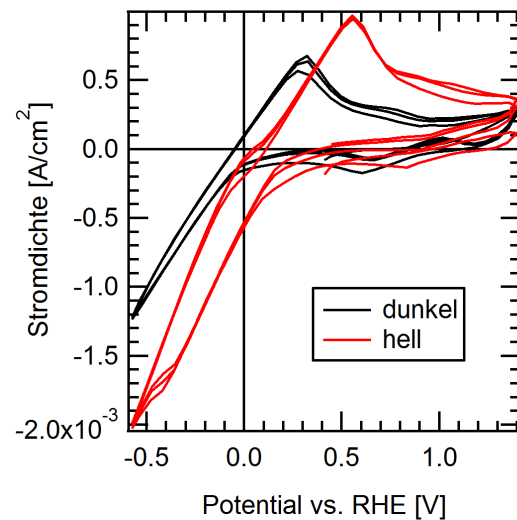
Aus dem Pourbaix-Diagramm lässt sich erkennen, dass ZnO die höchste Stabilität bei einem pH-Wert von 10 besitzt. Eine elektrochemische Messung bei pH 10 führt jedoch zu einem ähnlichem Ergebnis (siehe Abbildung 7.3). Die Redoxpeaks sind zwar bei dieser Messung nicht so ausgeprägt, es kommt jedoch dennoch zur Auflösung der ZnO-Schicht.

Da die ZnO-Schicht selbst im neutralen Bereich keine ausreichende chemische Stabilität besitzt, muss sie durch weitere Schichten geschützt werden. Es ist anzunehmen, dass außerhalb des neutralen pH-Bereichs die Auflösung von ZnO noch deutlich schneller abläuft. Eine Verwendung in sauren oder alkalischen Elektrolyten setzt daher voraus, dass die Schutzschicht vollständig geschlossen ist. Eine möglichst dicke, gut leitfähige Schutzschicht ist daher von Vorteil.

7.2 Stabilisierung von Zinkoxid mit metallischen Deckschichten



(a) Elektrische Messung vor und nach Ti-Abscheidung.



(b) Elektrochemische Messung mit Al-Schicht und Pt in Phosphat-Puffer pH 7

Abbildung 7.4.: Verhalten von a-Si:H/ μ c-Si:H/ZnO-Tandemzelle mit metallischer Schutzschicht.

Um die ZnO-Schicht zu schützen, wurden metallische Deckschichten aus Titan und Aluminium auf der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle untersucht. Die Abscheidung der Metallschichten erfolgte dabei über die Sputterdeposition. Das Problem mit der Degradation der Solarzellen nach Sputterabscheidung, dass in Kapitel 4.4 beobachtet wurde, tritt bei der Abscheidung auf das ZnO noch stärker in Erscheinung. Die elektrische Charakterisierung der a-Si/ μ c-Si-Zellen zeigt nach der Titanabscheidung durchweg Kurzschlüsse in der Zelle (Abbildung 7.4a). Ein ähnliches Ergebnis liefert die Abscheidung von Aluminium. Die resultierende Photospannung der Tandemzellen mit ZnO und Al ist in der elektrochemischen Messung nur sehr gering (Abbildung 7.4b). Es wurden deshalb keine weiterführenden Experimente mit metallischen Schutzschichten unternommen.

7.3 Stabilisierung von Zinkoxid mit Zinnoxid

Die Abscheidung von Zinnoxid als Schutzschicht führt im Vergleich zu den metallischen Schichten zu einer weniger drastischen Degradation der Solarzellen. Zinnoxid besitzt ein relativ breites Stabilitätsfenster von pH 0-11 bei einer gelösten Sn-Spezies von 1 μ mol/l (Die Konzentration ist in der hier verwendeten Messgeometrie gleichbedeutend mit einer Auflösung einer 3 nm dicken SnO₂-Schicht). [155] Zinnoxid eignet sich daher als Schutzschicht in sauren bis leicht alkalischen Elektrolyten.

Zinnoxid wurde durch Sputtern in Ar/O₂-Atmosphäre (Ar 47,5 sccm, O₂ 2,5 sccm) bei Raumtemperatur (P = 25 W RF, p=0,01 mbar) auf die ZnO-Schicht der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen abgeschieden. Als Kathode kam ein keramisches, undotiertes SnO₂-Target (MaTecK GmbH, 99,9 %) zum Einsatz. Die Abscheidung von Platin erfolgte aus 0,1 M H₂SO₄ + 0,5 mM K₂PtCl₄ Lösung und mittels Sputterdeposition (P = 25 W DC, p=0,03 mbar) in reiner Argonatmosphäre.

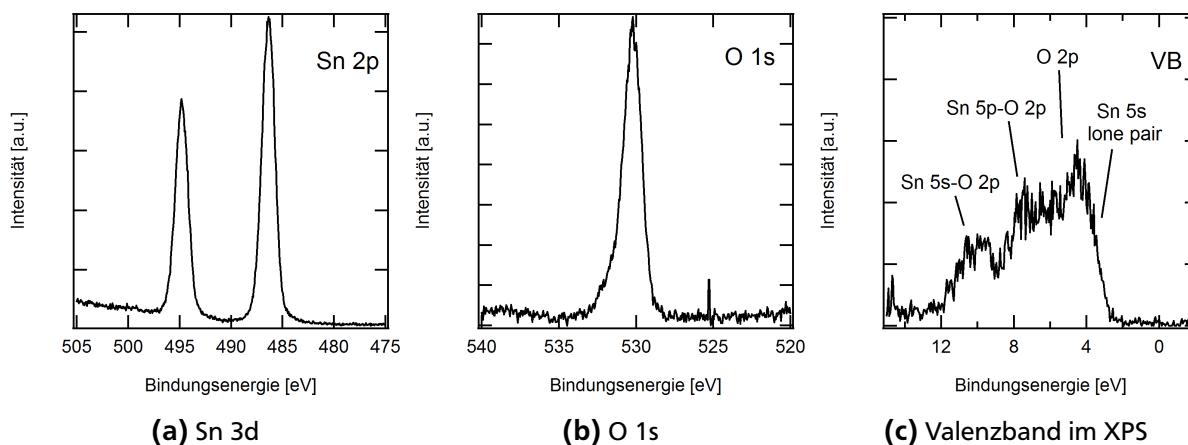


Abbildung 7.5.: Photoelektronenspektren der SnO_x -Pufferschicht.

Die XPS-Untersuchung von der gesputterten SnO_x -Schicht zeigt bis auf Sn und O keine weiteren Bestandteile. Die Sn 3d/2-Linie liegt bei 486,36 eV (Abbildung 7.5a). Die O 1s-Linie zeigt eine kleine Schulter bei höheren Bindungsenergien und ist bei 530,18 eV zu finden (Abbildung 7.5b). Die quantitative Auswertung ergibt ein Sauerstoffanteil von 59 % statt rechnerisch 66 %. Es handelt sich daher um SnO_2 mit erheblichem Sauerstoffdefizit oder einer Mischung aus Sn^{2+} und Sn^{4+} . Mit der Sn 3d-Linie lässt sich nicht aufklären, welchen Oxidationszustand Sn besitzt, weil die chemische Verschiebung zwischen Sn^{2+} und Sn^{4+} zu gering ist.

Aus dem Abstand zwischen der Valenzbandkante, deren Position hier bei 2,65 eV liegt (siehe Abbildung 7.5c), und der Sn 4d5/2-Linie (hier 25,61 eV, nicht gezeigt) lässt sich jedoch ableiten, ob die Schicht aus SnO oder SnO_2 besteht. [156, 157] Der aus den Messdaten resultierende Abstand von 22,96 eV lässt auf die Existenz von SnO schließen. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils muss jedoch auch SnO_2 in der Schicht vorhanden sein. Die Pufferschicht besteht daher aus einem Mischoxid aus Sn^{2+} und Sn^{4+} , vorausgesetzt die ermittelte Oberflächenzusammensetzung setzt sich im Inneren der Schicht fort. SnO besitzt mit 2,7 eV [158] eine kleinere Bandlücke als SnO_2 , dessen Bandlücke 3,6 eV beträgt. [159] Aus der Position der Valenzbandkante lässt sich daher ableiten, dass die Schicht n-leitend ist. Die Position des Fermi-niveaus innerhalb der Schicht lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit bestimmen, da das Fermi-niveau an der Oberfläche durch SnO-Defekte gepinnt sein kann. [160] Aufgrund des ermittelten Sauerstoffdefizits ist mit derartigen Defektzuständen zu rechnen.

Die elektrochemische Charakterisierung der a-Si:H/ μc -Si:H-Tandemzelle mit SnO_x -Schutzschicht im neutralen Elektrolyt (Abbildung 7.6a) zeigt ausgeprägte Oxidationspeaks nach dem Zyklus in kathodische Richtung, deren Redoxpotential bei der Dunkelmessung bei -1,0 V vs. SHE liegt. In der Messung mit Licht liegt das Redoxpotential bei 0,1 V vs. SHE. Diese Verschiebung wird durch die Photospannung der Solarzelle hervorgerufen, was sich in Abbildung 7.6b zeigt. Dort ist das Potential um die photovoltaische Kennlinie der a-Si:H/ μc -Si:H-Tandemzelle korrigiert dargestellt. Das Potential der Redoxreaktion befindet sich nach der Korrektur bei -1,1 V vs. SHE und entspricht daher der Messung im Dunkeln.

Das Standard-Redoxpotential für $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ liegt bei -0,094 V vs. SHE. [104] Mit der Annahme von $1 \mu\text{mol/l}$ Sn^{2+} im Elektrolyten ergibt sich bei einem pH von 7 ein Redoxpotential von -0,69 V vs. SHE. Experimentell wird ein ähnlicher Wert im Bereich von -0,6 V vs. SHE beim Zyklieren

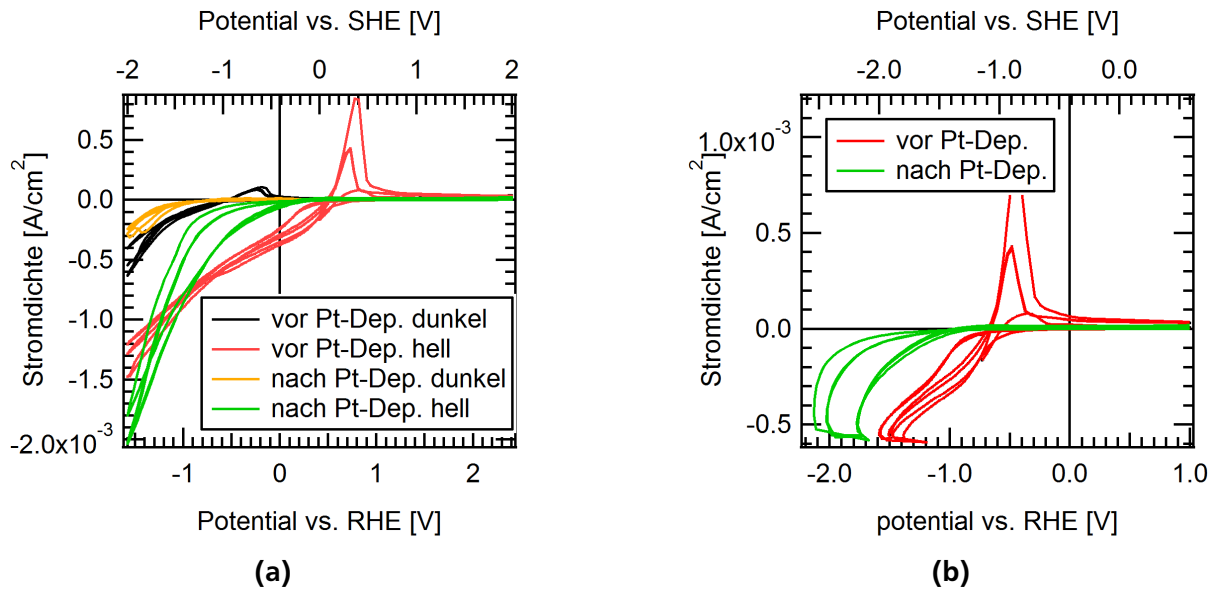


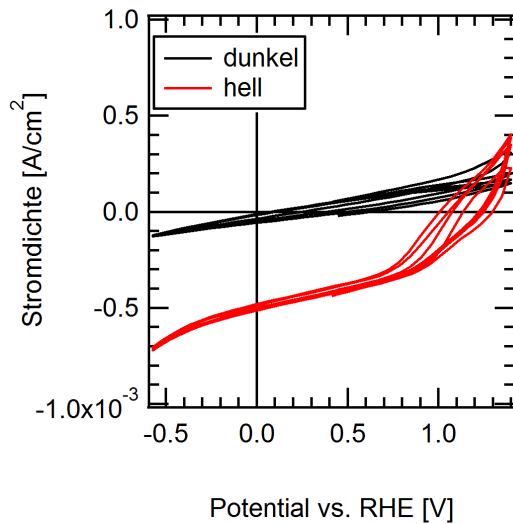
Abbildung 7.6.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/ μ c-Si:H/ZnO/SnO_x vor und nach elektrochemischer Platinabscheidung. Die Abscheidezeit für SnO_x beträgt 128 min (\approx 200 nm). (a) Messung in Phosphatpuffer (pH 7) im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm²). (b) Messung aus Abbildung 7.6a, bei der die photovoltaischen Kennlinie der Tandemzelle herausgerechnet ist.

von Zinn- und Zinnoxidelektroden beobachtet. [161, 162] Das hier auftretende Redoxpaar liegt deutlich unterhalb dieses Potentials. Deshalb kann eine Rückoxidation von Sn²⁺ oder Sn⁰ zu Sn⁴⁺ hier nicht für den Oxidationspeak verantwortlich sein.

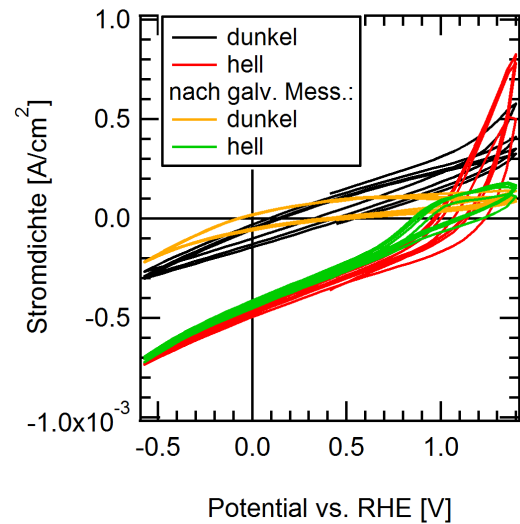
Die Existenz von Löchern in der SnO_x-Schicht lässt sich nicht ausschließen. Daher kann es auch zur Reaktion von ZnO mit dem Elektrolyten kommen, das in Kapitel 7.1 bei einem Elektrodenpotential von -1 V vs. SHE beobachtet wird. Es ist festzuhalten, dass es mit der ZnO/SnO_x-Pufferschicht nicht möglich ist, Wasserstoff zu erzeugen, ohne dabei die Schicht zu reduzieren. Wie schon bei dem System mit Titandioxid ist auch hier ein Katalysator nötig, um die Reduktion der oxidischen Pufferschicht zu unterdrücken. Hierzu muss die Überspannung der HER durch den Katalysator soweit reduziert werden, dass das Elektrodenpotential während der Wasserspaltung im Stabilitätsbereich der Pufferschicht liegt.

Das Aufbringen von Pt mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung führt zu einer Verschiebung der Messkurve in kathodische Richtung. Die Solarzelle ist weiterhin aktiv, da sich die Messungen unter Licht und im Dunkeln deutlich unterscheiden. Das Verhalten der Photoelektrode nach der Abscheidung zeigt jedoch Ähnlichkeit zu Tandemzellen ohne jegliche Schutzschicht (siehe Kapitel 5.1). Nach der elektrochemischen Untersuchung ist die matte Siliziumoberfläche sichtbar. Die Schutzschichten haben sich demnach von der Solarzelle abgelöst. Die elektrochemische Abscheidung von Platin ist unter den gegebenen Parametern (saure Depositionslösung) wohl keine geeignete Methode für das Pufferschicht-System ZnO/SnO_x.

Abbildung 7.7a zeigt eine a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle mit ZnO, bei der nach der Abscheidung von SnO_x Platin aufgesputtert ist. Die Dunkelmessung der Tandemzellen zeigt ein fast ohmsches Verhalten. Die Steigung der Tandemzelle mit der dünneren SnO_x ist mit 150 μ S/cm² ein wenig geringer als die



(a) Dünne SnO_x-Schicht



(b) Dicke SnO_x-Schicht

Abbildung 7.7.: Zyklovoltammogramme von a-Si:H/ μ -Si:H-Tandemzelle mit ZnO/SnO_x/Pt in Phosphatpuffer im Dunkeln und mit weißer LED (10 mW/cm²) für zwei verschiedene dicke SnO_x-Schichten mit gesputtertem Platin (SnO_x 200 nm/Pt 50 nm und SnO_x 500 nm/Pt 5 nm).

Probe mit der dickeren SnO_x-Schicht, die 380 μ S/cm² aufweist. Der hohe Strom der Proben im Dunkeln ist auch deutlich bei der Messung unter Licht sichtbar. Die Photostromstufe liegt bei beiden Proben bei ungefähr 0,7 V vs. RHE und ist stark durch das ohmsche Verhalten überlagert.

Der hohe Dunkelstrom der Photoelektrode wird in Hinblick auf die Erfahrung mit den metallischen Schutzschichten auf Kurzschlüsse in der Solarzelle zurückgeführt. Diese treten bei der SnO_x-Schicht aufgrund der niedrigeren Leitfähigkeit im Vergleich zu den Metallen nicht so drastisch in Erscheinung. Die ermittelte Leitfähigkeit der Proben im Dunkeln beschreibt daher im Grunde nicht den Ladungsträgertransport durch die SnO_x, sondern ausgehend vom Ort des Kurzschlusses den Stromfluss lateral die Pufferschicht entlang. Aus diesem Grund zeigt die Probe mit der dickeren SnO_x-Schicht eine höhere Leitfähigkeit, weil der Querschnitt für den elektrischen Transport größer ist.

Zum besseren Vergleich der elektrochemischen Messungen der Proben ist in Abbildung 7.8a die Differenz der Messung im Hellen und im Dunkeln dargestellt. Hierzu wird angenommen, dass der Strom in den kurzgeschlossenen Bereichen der Solarzelle als paralleles Element wirkt und nicht den funktionierenden Bereich der Solarzelle beeinflusst. Die Abbildung zeigt zudem eine berechnete Kennlinie, die sich aus der elektrochemischen Messung der Platinelektrode in Phosphat-Puffer aus Kapitel A.1 im Anhang und der photovoltaischen Kennlinie der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle mit der weißen LED aus Kapitel 4.8 zusammensetzt.

Die Auftragung verdeutlicht, dass sich beide Photoelektroden trotz unterschiedlicher Dicke der Zinnoxid- und der Platinschicht in Hinblick auf die Photospannung nicht stark unterscheiden. Ein Vergleich zu der berechneten Kennlinie zeigt, dass die Photospannung im gleichen Bereich liegt wie für die Referenzzelle mit Silberrückkontakt zu erwarten wäre. Es ist daher ein Indiz dafür, dass die Probe mit SnO_x-Pufferschicht auf ZnO ein optimales Kontaktverhalten zur Tandemzelle aufweist wie das Referenzsystem mit Silberrückkontakt.

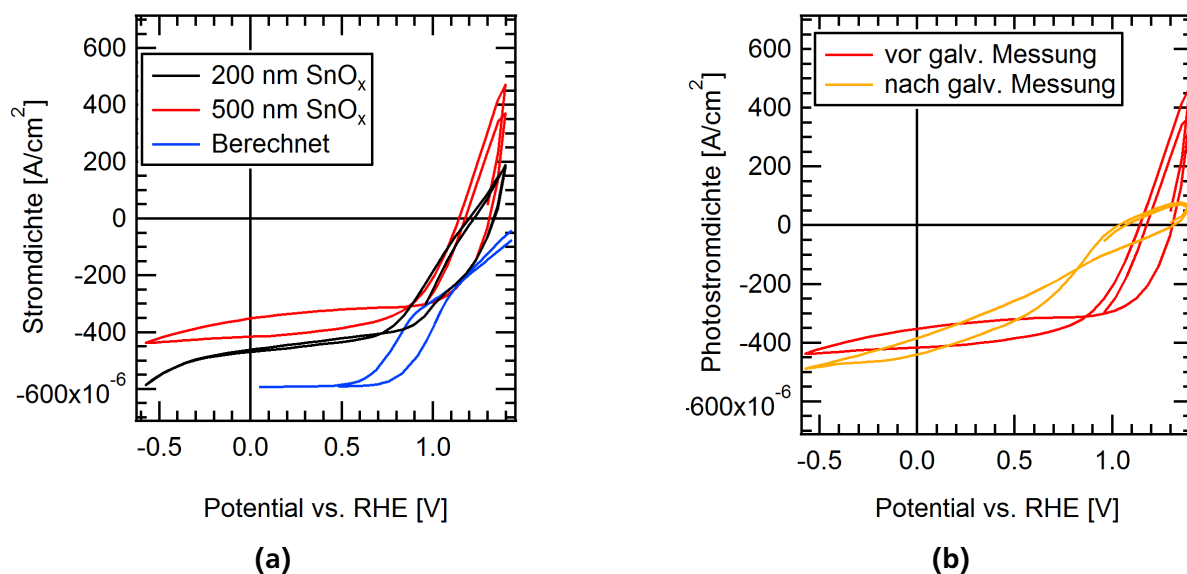


Abbildung 7.8.: Differenz zwischen den Zyklovoltammogrammen der Hell- und Dunkelmessung in Phosphat-Pufferlösung pH 7. (a) a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen mit 200 und 500 nm dicker SnO_x-Pufferschicht und gesputtertem Platin (50 nm bzw. 5 nm). (b) a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzellen mit 500 nm dicker SnO_x-Pufferschicht und gesputtertem Platin (5 nm) vor und nach zwei-stündiger Belastung bei $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Beide Proben mit SnO_x zeigen einen geringeren Photostrom als durch die berechnete Kennlinie zu erwarten wäre. Die Probe mit dickerer SnO_x-Schicht besitzt zudem einen geringeren Photostrom als die Probe mit dünnerer Pufferschicht. In Anbetracht der kurzgeschlossenen Bereiche der Solarzellen ist verständlich, dass nur noch ein kleiner Bruchteil der Fläche der Proben photovoltaisch aktiv ist und daher nur eine geringere Photostromdichte erzeugt werden kann. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Zelle mit dickerer SnO_x-Schicht und niedrigerem Photostrom eine höhere Leitfähigkeit im Dunklen zeigt als die andere Probe. Folglich besitzt sie auch einen größeren Bereich, der durch den Kurzschluss photovoltaisch inaktiv ist. Andere Effekte, wie zum Beispiel der fehlende silberne Rückreflektor können hier ebenfalls einen Einfluss auf den maximalen Photostrom haben.

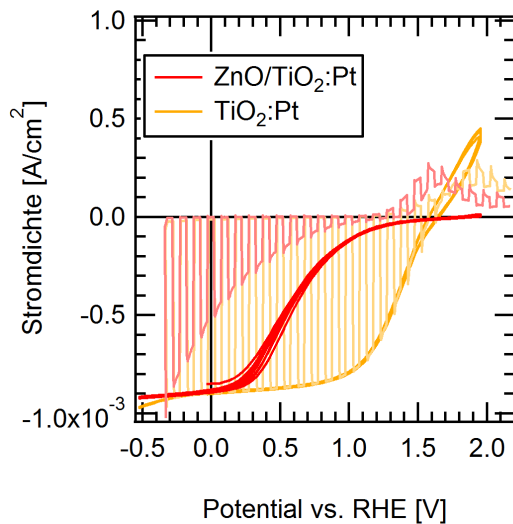
Die Probe mit der dickeren Schicht wird für zwei Stunden unter Beleuchtung kathodisch belastet. Während der galvanostatischen Messung bei $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ verschiebt sich das Potential kontinuierlich von 1 auf 0,7 V vs. RHE. Das anschließende Zyklovoltammogramm zeigt eine drastische Verringerung des anodischen Stroms, der vorher oberhalb von 1,2 V vs. RHE deutlich sichtbar war (Abbildung 7.8b). Zudem ist der Anstieg des Photostroms deutlich abgeflacht. Die Ursache für die Veränderung der Messkurve nach der zweistündigen galvanostatischen Messung kann durch das Auflösen der Pufferschicht hervorgerufen werden. Das Fehlen der anodischen Gegenreaktion beim Zyklieren legt die Vermutung nahe, dass sich Platin von der Probe abgelöst hat, da die Oxidation von Wasserstoff an Platin sehr deutlich sichtbar ist. Zudem zeigen auch die Bestandteile der Pufferschicht, wie gesehen, sehr starke Oxidationsreaktionen von Zn. Daher kann es auch während der galvanostatischen Messung zu einem Auflösen der ZnO-Schicht gekommen sein. Das Abflachen der Photostromstufe kann durch die Erhöhung der Überspannung aufgrund des fehlenden Platins verursacht werden. Andererseits kann der Elektrolyt

nach dem Auflösen der Schutzschicht die Solarzelle durch Oxidation schädigen und die oben beschriebene Veränderung ebenfalls hervorrufen. Da sich zwar nach der elektrochemischen Messung das Aussehen der Probe stark verändert hat, aber die Siliziumoberfläche der Tandemzelle (noch) nicht sichtbar ist, kann ein Auflösen der Pufferschicht nur partiell erfolgt sein.

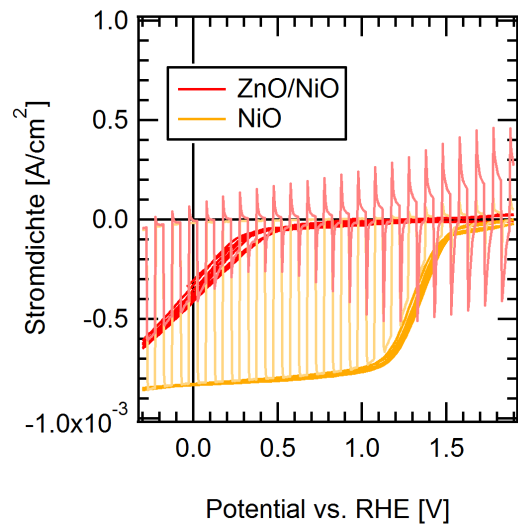
7.4 Stabilisierung von Zinkoxid mit Titandioxid und Nickeloxid

Die Pufferschichten TiO_2 mit Platin und NiO zeigen über die Messdauer von einer Stunde ein stabiles elektrochemisches Verhalten. Sie sollten daher die Zinkoxid-Schicht stabilisieren können.

Die Abscheidung der Pufferschichten auf die a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle (13B-212) erfolgte mit den Parametern aus Kapitel 5.2 für die TiO_2 -Pufferschicht bei Raumtemperatur für 10 Minuten ($\approx 26 \text{ nm}$). Die Bedingungen für die NiO -Schicht sind aus Kapitel 6 zu entnehmen ($\approx 88 \text{ nm}$). Auf die Probe mit TiO_2 -Pufferschicht wurde vor der elektrochemischen Charakterisierung (in 0,1 M NaOH) Platin aus 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_4$ abgeschieden ($-0,5 \text{ mA/cm}^2$ für 10 Minuten).



(a) Messung der TiO_2 -Pufferschicht mit und ohne ZnO Zwischenschicht.



(b) Messung der NiO -Pufferschicht mit und ohne ZnO Zwischenschicht.

Abbildung 7.9.: Elektrochemische Messungen von a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen mit unterschiedlichen Pufferschichten unter konstantem Licht oder Lichtpulsen der weißen LED (10 mW/cm^2). Die Messung erfolgte in 0,1 M NaOH mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s.

Abbildung 7.9a zeigt die Zyklovoltammogramme unter Beleuchtung von Proben mit und ohne ZnO-Zwischenschicht, auf die TiO_2 und Platin abgeschieden wurden. Bei der Probe ohne die ZnO-Zwischenschicht verhält sich das Zyklovoltammogramm unter konstanter Beleuchtung wie eine einhüllende Kurve zu der Messung mit den Lichtpulsen. Die Messpunkte unter Licht liegen daher bei beiden Messungen übereinander. Die Probe zeigt zwischen den Messungen keine Veränderung und ist daher stabil. Bei der Probe mit ZnO ist eine deutliche Verschiebung der Kurve mit gepulstem Licht in kathodische Richtung zu erkennen. Diese Probe ist daher nicht stabil. Ein positiver Effekt der ZnO-Schicht auf die Kennlinie der Photoelektrode ist auch beim ersten Zyklus des Zyklovoltammogramms nicht sichtbar.

Es ist jedoch möglich, dass die Probe bereits bei der Platinabscheidung geschädigt wurde. Die Erfahrungen mit dem System a-Si:H/ μ c-Si:H/ZnO/SnO_x aus Kapitel 7.3 sprechen für eine Schädigung bei der Platinabscheidung.

Die elektrochemischen Messungen der Tandemzellen mit NiO-Schutzschicht sind in Abbildung 7.9b gezeigt. Die Probe mit der ZnO-Zwischenschicht ist über die Messdauer stabil und das Zyklovoltammogramm hüllt die Messung mit gepulstem Licht ein. In der Messung der Probe mit ZnO ist die Photostromstufe bei 0,5 V vs. RHE zu erkennen. Sie zeigt damit eine deutlich schlechtere Kennlinie als die Probe ohne ZnO. Das beobachtete Verhalten der Probe mit ZnO/NiO lässt sich durch eine degradierte Solarzelle erklären. Die verwendeten a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen mit ZnO-Schicht zeigen häufig Kurzschlüsse in der Solarzelle. Durch einen Kurzschluss kommt es zur Reduzierung der Photospannung und zu einem linearen Anstieg im Photostrom wie es in dieser Messung und zum Beispiel auch bei der Tandemzelle mit ZnO und SnO_x in Abbildung 7.7b sichtbar ist. Es lässt sich daher bei der Probe mit ZnO/NiO nicht feststellen, ob mit Hilfe der ZnO-Zwischenschicht der Ladungsträgertransport verbessert werden kann.

Aufgrund der geringen Performance der Photoelektroden mit ZnO/TiO₂:Pt- und ZnO/NiO-Pufferschicht wurde eine weitere Untersuchungen der Stabilität nicht durchgeführt. Es zeigt sich allerdings, dass sich die ZnO/TiO₂:Pt-Schicht nach der elektrochemischen Untersuchung fast vollständig abgelöst hat. Die ZnO/NiO-Pufferschicht besitzt eine etwas höhere Stabilität und ist nach der elektrochemischen Messung noch in großen Teilen sichtbar. Da die TiO₂- und NiO-Pufferschichten ohne ZnO während der elektrochemischen Messung stabil sind, ist die Ursache für das Ablösen der Pufferschichten mit ZnO auf Löcher in der Schutzschicht zurückzuführen. Die Sputterabscheidung scheint daher unter den gewählten Bedingungen keine lochfreie Schutzschichten zu ermöglichen.

7.5 Abschlussbetrachtung zum System Tandemzellen mit ZnO-Zwischenschicht

Eine Verbesserung des Kontaktverhaltens der Pufferschicht zur Tandemzelle konnte nicht nachgewiesen werden. Die Experimente mit der a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle und der ZnO/SnO_x/Pt-Pufferschicht deuten allerdings darauf hin, dass ein guter Kontakt auch ohne Silberschicht erreicht werden kann. Die hohe Leitfähigkeit der ZnO-Schicht stellt sich bei den Experimenten auch als Problem dar, da sie begünstigt, dass leitende Pfade in der Solarzelle zu gravierenden Kurzschlüssen führen. Es ist wichtig die Ursache für die leitenden Pfade in der Solarzelle zu finden und die Kurzschlüsse zu vermeiden, um die Fragestellung eindeutig beantworten zu können.

Da sich ZnO selbst in neutralen Elektrolyten auflöst, ist es nötig eine lochfreie Schutzschicht zu präparieren. Die Experimente zeigen, dass die chemische Stabilisierung der ZnO-Schicht mit der Sputterabscheidung nicht einfach zu realisieren ist. Eine Schichtdicke von 500 nm ist nicht ausreichend um eine lochfreie Schutzschicht zu erzeugen. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke könnte dabei helfen, Löcher in der Schicht zu vermeiden. Es gilt daher herauszufinden, welche Schichtdicke ausreichend ist und ob sie mit Sputterabscheidung in einem vernünftigen Zeitrahmen erreicht werden kann.

Alternativ zur Sputterabscheidung bieten sich auch andere Abscheideverfahren wie CVD oder ALD an, mit denen auch komplizierte Geometrien beschichtet werden können. Dadurch könnten Löcher auch bei niedrigeren Schichtdicken vermieden werden. Die Abscheidung von TiO₂ mit Hilfe von ALD wird häufig

zum Schutz von Halbleiterelektroden eingesetzt. [45, 97, 49] Da dieses Verfahren auch bei niedrigen Temperaturen ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt werden kann, wo es noch nicht zu Schädigung der Tandemsolarzelle kommt, wäre es interessant, dieses Verfahren im Vergleich zur Sputterabscheidung zu untersuchen. [163, 164]



8 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden zwei Typen von Tandemsolarzellen aus Silizium-Dünnschichtmaterial in einer photoelektrochemischen Zelle als Ausgangspunkt für photoelektrosynthetische Zellen untersucht. Die a-Si:H/ μ c-Si:H-Tandemzelle erzeugte mit 1,36 V zwar nicht die nötige Photospannung, um selbstständig Wasser zu spalten, wurde jedoch als Modellsystem weiter untersucht. Durch die unterschiedlichen Absorptionsbereiche sollte sie eine höher photovoltaische Effizienz zeigen als ein Tandem, die aus zwei amorphen Siliziumsolarzellen besteht. Aus den Erfahrungen dieser Arbeit ist allerdings nicht zu erwarten, dass dieser Zelltyp auch in Zukunft genügend Spannung für die Wasserspaltung generieren kann. Eine ausreichende Spannung von 1,86 V wurde hingegen durch die a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle erreicht. Das verwendete Katalysatorsystem mit den Edelmetallkatalysatoren Platin (HER) und Rutheniumoxid (OER) wurde zunächst ohne Solarzelle untersucht. Mit planaren Elektroden wurde eine Überspannung von 0,39 V bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² ermittelt. In Verbindung mit der a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle mit Silberrückkontakt konnte die Elektrolyse von Wasser selbstständig betrieben werden. Es wurde hier eine Kurzschlussstromdichte von 4,5 mA/cm² erreicht, was einer STH-Effizienz von 5,5 % entspricht. Die Tandemsolarzellen besaßen jedoch nur eine geringe Stabilität während der elektrochemischen Messung, die auf Löcher in der Silberschicht und auf eine schwache Haftung des Silberrückkontakts auf der Solarzelle zurückgeführt wurde. Zusätzlich wurde eine Degradation der Solarzellen nach der Sputterabscheidung von Platin beobachtet, die auf Kurzschlüsse innerhalb der Solarzellenstruktur hinwies. Um ein systematisches Verständnis der Verlustmechanismen zu erhalten, wurden die einzelnen Messungen kombiniert. Diese Kombination ergab eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Kennlinie der vollständigen PEC. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich die PEC in der Tat in einzelne Bestandteile zerlegen lässt, die in einer Reihenschaltung miteinander verbunden sind. Diese Erkenntnis wurde im Folgenden genutzt, um das Verhalten der Photoelektroden mit den oxidischen Pufferschichten besser verstehen und optimieren zu können.

Als Alternative zum Silberrückkontakt, welcher nur eine geringe Haftfähigkeit vorweisen konnte, wurde Titandioxid (TiO₂) identifiziert, das durch reaktive Sputterabscheidung aufgebracht wurde. Zusätzlich wurde damit die aufgrund von Kurzschlüssen auftretende Degradation der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzelle vermieden. Ursächlich hierfür ist die geringe laterale Leitfähigkeit des TiO₂ verglichen mit Silber. Die Untersuchung der Tandemzellen mit TiO₂ zeigten, dass ein geeigneter Katalysator für die chemische Stabilität als auch zur Reduzierung der Überspannung in sauren Elektrolyten (pH 0) notwendig war. Die Tandemsolarzellen besaßen nach dem Aufbringen des Platinkatalysators zuverlässige Stabilität im Bereich der HER, die durch eine potentiometrische Messung ohne Degradation nachgewiesen werden konnte. Die Messung zeigte ein konstantes Potential und wurde nach zwei Stunden gestoppt. Im Gegensatz zu Tandemzellen mit Silberrückkontakt zeigte die elektrochemische Messung eine reduzierte Photospannung. Durch die mechanische und chemische Stabilität der TiO₂-Pufferschicht sowie aufgrund der vermiedenen Degradation der a-Si:H/a-Si:H-Tandemzellen konnte in systematischen Studien die Verlustmechanismen in diesem System untersucht werden. Die chemische Vorbehandlung der Tandemzellen vor der Abscheidung der TiO₂-Pufferschicht zeigte nur einen geringen Einfluss auf die resultie-

rende Kennlinie der Photoelektrode. Die Ätzung der Proben in HCl und KOH oder HCl und NH_4F führte zu einem gleichwertigen elektrochemischen Verhalten. Eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks während der TiO_2 -Abscheidung beeinflusste hingegen die elektrochemische Kennlinie der Proben erheblich und die Leistung der Zelle konnte durch eine Reduzierung des O_2 -Anteils erhöht werden. Die hier verwendete elektrochemische Deposition des Platinkatalysators führte zu einem partikulären Wachstum des Platins. Es konnte ausgeschlossen werden, dass die reduzierte Photospannung durch die Effizienz des Katalysators limitiert wurde. In der Untersuchung der Grenzschicht zwischen Tandemzelle und Pufferschicht zeigte sich, dass es während der Abscheidung zu einem Wachstum einer Zwischenschicht aus Siliziumoxid kommt, die als Ursache für die reduzierte Photospannung der Elektroden identifiziert wurde.

Zusätzlich wurde Nickeloxid als Alternative zur TiO_2 -Schutzschicht für die Tandemsolarzellen untersucht. Dabei zeigte sich, dass auch ohne zusätzlichen Katalysator eine vergleichbare Leistung und Stabilität wie mit der TiO_2 -Pufferschicht mit Platin in alkalischen Elektrolyten erreicht wird. Jedoch ist die Leistung sowohl mit $\text{TiO}_2\text{:Pt}$ als auch mit NiO geringer als das System mit Ag/Pt .

Um den Ladungsträgertransport aus der Tandemzelle in die Pufferschicht zu optimieren, wurden Versuche mit einer ZnO -Kontaktschicht zwischen Tandemsolarzelle und Pufferschicht durchgeführt. Eine Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens konnte im Vergleich zur TiO_2 -Kontaktschicht nicht erzielt werden. Dies wurde auf zwei Ursachen zurückgeführt: Einerseits traten Kurzschlüsse in der Solarzelle auf, die die Photospannung der Zellen drastisch reduzierten. Andererseits wies die ZnO -Schicht auch in neutralen Elektrolyten nur eine geringe chemische Stabilität auf. Ein zuverlässiger Schutz der ZnO -Schicht durch gesputterte Pufferschichten konnte nicht erreicht werden.

In zukünftigen Studien sollte Silizium als Halbleitermaterial für eine PEC weiter betrachtet werden, da es sich im Vergleich zu anderen (nicht-oxidischen) Halbleitermaterialien durch Passivierung mit Siliziumdioxid effektiv gegen den korrosiven Einfluss des Elektrolyten schützen kann. Dadurch ist Silizium ein ideales Material für stabile Systeme zur Wasserspaltung, da Mängel und Beschädigungen in den Schutzschichten nicht zur Auflösung der Halbleiterstruktur führen. Dadurch werden Fehlfunktionen der gesamten PEC minimiert und die Lebensdauer der Systeme wird erhöht. Es wird jedoch ein geeignetes Kontaktmaterial benötigt, da Siliziumdioxid elektrisch isolierend wirkt und daher den Ladungsträgertransport zu dem Katalysatormaterial behindert.

Im Gegensatz zur Verwendung einer ZnO -Kontaktschicht, die in wässrigen Medien an Stabilität verliert, müssen daher resistente Schichten betrachtet werden, die ebenfalls leitfähige und transparente Eigenschaften aufweisen. Als potentielle Alternative wurden die untersuchten Pufferschichten aus TiO_2 oder NiO identifiziert. Die Herausforderung bei der Verwendung dieser Alternativen liegt im Verständnis und der Optimierung des Kontaktverhaltens dieser Schichten zur Siliziumsolarzelle. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass ein flächiger, metallischer Rückkontakt zum Abführen des erzeugten Stroms in einer PEC nicht erforderlich ist. Weiterhin sollte geklärt werden, ob die nötige Reflektivität des Rückkontakts auch ohne deckende Metallschicht ermöglicht werden kann bzw. ob diese notwendig ist.

Neben der Optimierung des Stabilitätskriteriums ist eine Steigerung der Effizienz der PEC durch ein verbessertes Katalysatorsystem erforderlich, zum Beispiel durch Erhöhung der aktiven Oberfläche des Katalysators. Aufgrund der großen Abhängigkeit zwischen den Effizienzen von PEC und Solarzelle, muss

zudem das Optimierungspotenzial der Tandemsolarzellen weiter evaluiert werden. Mit den Edelmetallkatalysatoren Pt und RuO₂ zeigt sich, dass die anzustrebende Photospannung der Tandemzelle im Bereich 1,9 bis 2 V liegt, um die PEC mit hoher Effizienz zu betreiben. Diese Photospannung wird mit der a-Si:H/a-Si:H-Tandemsolarzelle erzielt. [61] Der Absorptionsbereich der beiden a-Si:H-Zellen überschneidet sich jedoch sehr stark, so dass die spektral verteilte Energie des Sonnenlichts nicht optimal genutzt wird. Eine Erhöhung der Effizienz könnte durch eine bessere Anpassung der Bandlücken der beiden Zellen erreicht werden. Die durch eine reduzierte Bandlücke resultierende, verringerte Photospannung der unteren Zelle muss allerdings durch die Obere kompensiert werden. Es ist unwahrscheinlich, dass die Photospannung der a-Si:H-Solarzelle noch weiter gesteigert werden kann, ohne ihren Wirkungsgrad drastisch zu reduzieren. [28] Eine weitere Strategie, um die erzeugte Photospannung zu erhöhen, ist die Verwendung einer Tripelsolarzelle, die auf den nötigen Spannungsbereich angepasst werden muss. Um trotz des dritten Absorbers einen hohen Photostrom zu erzeugen, muss die untere Zelle eine möglichst kleine Bandlücke besitzen.

Wenn der Ansatz mit einer Tandemsolarzelle verfolgt wird, muss als Alternative zum amorphen Silizium ein Tandempartner mit einer Photospannung von > 1 V gefunden werden, um die Effizienz der PEC noch weiter steigern zu können. Aufgrund dieses Kriteriums sind die Halbleitermaterialien GaAs, InGaP, InGaAs und GaP, die eine offene Klemmenspannung von $> 1,4$ V erzeugen, als Alternativmaterialien denkbar. [165, 166, 167, 168, 169] Diese III-V-Halbleiter ermöglichen den Aufbau sehr effizienter PECs für die Wasserspaltung, wie es durch Khaselev et al. gezeigt wurde. [17] Die effiziente Funktion dieser Zellen ist bisher ausschließlich in epitaktischen Schichtsystemen gegeben. Das macht sie durch die hohen Prozesstemperaturen und die Materialauswahl sehr teuer. Eine Verwendung in einer Tandemsolarzelle mit einem anderen Halbleitermaterial ist aufgrund der sich ergebenden Gitterfehlpassung auch nicht einfach möglich. Sie sind daher als Tandempartner für Silizium a priori nicht ideal geeignet. Eine Reihe von anderen Solarzellensystemen, die potentiell kostengünstiger in der Produktion sind, wie CIGSe [170], Farbstoff-Solarzelle [171, 172] und organische Solarzellen [173] liefern nicht genug Photospannung (< 1 V), um als Tandempartner für eine Siliziumsolarzelle zu fungieren.

Die Perowskitsolarzelle kann offene Klemmspannungen von 1 bis 1,5 V erzeugen. [174, 175, 176] Sie besitzt zudem einen hohen Wirkungsgrad und kann auch bei den Zellen mit hoher Spannung eine große Stromdichte von über 6 mA/cm^2 erzeugen. Die Perowskitsolarzelle könnte daher als Tandempartner eingesetzt werden. Da sie jedoch sehr empfindlich auf den Kontakt zu Wasser reagiert, ist hier ein Aufbau der Tandemzelle mit einer kristallinen Silizium-Zelle zu favorisieren, um den Perowskit vor dem Elektrolyt zu schützen. Das Tandem aus Perowskit und Silizium besitzt Potenzial zur Erhöhung der Effizienz der PEC und sollte in weiteren Studien betrachtet werden.



Literaturverzeichnis

- [1] Ehleringer, J. R. and Cerling, T. E. *Tree Physiology* **15**(2), 105–111 (1995).
- [2] Lean, J., Pilewskie, P., Woods, T., and George, V. *The Earth Observer* **18**(6), 38–43 (2006).
- [3] BP Statistical Review of World Energy 2014. (2014).
- [4] Turner, J. A. *Science* **305**(5686), 972–974 (2004).
- [5] Grimes, C. A., Varghese, O. K., and Ranjan, S. *Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer, New York, (2008).
- [6] Tollefson, J. *Nature* **464**(7293), 1262–1264 (2010).
- [7] Bolton, J. R., Strickler, S. J., and Connolly, J. S. *Nature* **316**(6028), 495–500 (1985).
- [8] Pinaud, B. A., Benck, J. D., Seitz, L. C., Forman, A. J., Chen, Z., Deutsch, T. G., James, B. D., Baum, K. N., Baum, G. N., Ardo, S., Wang, H., Miller, E., and Jaramillo, T. F. *Energy & Environmental Science* **6**(7), 1983 (2013).
- [9] Hu, S., Xiang, C., Haussener, S., Berger, A. D., and Lewis, N. S. *Energy & Environmental Science* **6**(10), 2984 (2013).
- [10] Rocheleau, R. E. *International Journal of Hydrogen Energy* **22**(8), 771–782 (1997).
- [11] ASTM G173-03 Reference Spectra Derived from SMARTS v.2.9.2. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/astmg173/astmg173.html> (Jan 2015).
- [12] Khaselev, O., Bansal, A., and Turner, J. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **26**(2), 127–132 (2001).
- [13] Lin, G. H., Kapur, M., Kainthla, R. C., and Bockris, J. O. *Applied Physics Letters* **55**(4), 386 (1989).
- [14] Rocheleau, R. E., Miller, E. L., and Misra, A. *Energy & Fuels* **12**(1), 3–10 (1998).
- [15] Sakai, Y., Sugahara, S., Matsumura, M., Nakato, Y., and Tsubomura, H. *Canadian Journal of Chemistry* **66**(8), 1853–1856 (1988).
- [16] Abdi, F. F., Han, L., Smets, A. H. M., Zeman, M., Dam, B., and van de Krol, R. *Nature Communications* **4**, 2195 (2013).
- [17] Khaselev, O. and Turner, J. A. *Science* **280**(5362), 425–427 (1998).
- [18] Licht, S., Wang, B., Mukerji, S., Soga, T., Umeno, M., and Tributsch, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**(38), 8920–8924 (2000).
- [19] KANEKA Corporation, Hybrid PV, U-EA type.

-
- [20] Calvet, W., Murugasen, E., Klett, J., Kaiser, B., Jaegermann, W., Finger, F., Hoch, S., Blug, M., and Busse, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(24), 12043–12050 (2014).
- [21] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik von Charles Kittel*. Oldenbourg, München [u.a.], (2006).
- [22] Sze, S. M. and Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 3rd edition, (2007).
- [23] Würfel, P. *Physics of solar cells: From principles to new concepts*. Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- [24] Shockley, W. and Queisser, H. J. *Journal of Applied Physics* **32**(3), 510 (1961).
- [25] Tauc, J. *Materials Research Bulletin* **3**(1), 37–46 (1968).
- [26] Singh, J. and Shimakawa, K. *Advances in amorphous semiconductors*, volume v. 5 of *Advances in condensed matter science*. CRC Press, Boca Raton, Fla., (2003).
- [27] Wagemann, H.-G. and Eschrich, H. *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben ; mit 20 Übungsaufgaben*. Praxis. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2., überarb. Aufl. edition, (2010).
- [28] Rech, B. and Wagner, H. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **69**(2), 155–167 (1999).
- [29] Covington, A. K., Bates, R. G., and Durst, R. A. *Pure and Applied Chemistry* **57**(3) (1985).
- [30] Bard, A. J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley, New York, 2nd ed edition, (2001).
- [31] Hamann, C. H. and Vielstich, W. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. edition, (2005).
- [32] Vilekar, S. A., Fishtik, I., and Datta, R. *Journal of The Electrochemical Society* **157**(7), B1040 (2010).
- [33] Pashley, R. M., Rzechowicz, M., Pashley, L. R., and Francis, M. J. *The journal of physical chemistry. B* **109**(3), 1231–1238 (2005).
- [34] Roos, E. and Maile, K. *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Springer-Lehrbuch. Springer Vieweg, Berlin [u.a.], 5. Aufl. edition, (2015).
- [35] Memming, R. *Semiconductor electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, (2001).
- [36] Finklea, H. *Semiconductor electrodes*, volume 55 of *Studies in physical and theoretical chemistry*. Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [37] Pleskov, J. V. *Solar energy conversion: A photoelectrochemical approach Yuri V. Pleskov*. Springer, Berlin [u.a.], (1990).

-
- [38] Maeda, K., Lu, D., and Domen, K. *Chemistry A European Journal* **19**(16), 4986–4991 (2013).
- [39] Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y., and Domen, K. *Nature* **440**(7082), 295 (2006).
- [40] Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., and Lewis, N. S. *Chemical Reviews* **110**(11), 6446–6473 (2010).
- [41] Rosenbluth, M. L., Lieber, C. M., and Lewis, N. S. *Applied Physics Letters* **45**(4), 423 (1984).
- [42] Tilley, S. D., Cornuz, M., Sivula, K., and Grätzel, M. *Angewandte Chemie International Edition* **49**(36), 6405–6408 (2010).
- [43] Alexander, B. D., Kulesza, P. J., Rutkowska, I., Solarska, R., and Augustynski, J. *Journal of Materials Chemistry* **18**(20), 2298 (2008).
- [44] Abdi, F. F. and van de Krol, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(17), 9398–9404 (2012).
- [45] Strandwitz, N. C., Comstock, D. J., Grimm, R. L., Nichols-Nieler, A. C., Elam, J., and Lewis, N. S. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(10), 4931–4936 (2013).
- [46] Kaiser, B., Jaegermann, W., Fiechter, S., and Lewerenz, H. J. *BUNSEN-MAGAZIN* **13**, 104–111 (2011).
- [47] Siripala, W., Ivanovskaya, A., Jaramillo, T. F., Baeck, S.-H., and McFarland, E. W. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **77**(3), 229–237 (2003).
- [48] Warren, E. L., McKone, J. R., Atwater, H. A., Gray, H. B., and Lewis, N. S. *Energy & Environmental Science* **5**(11), 9653 (2012).
- [49] Seger, B., Tilley, D. S., Pedersen, T., Vesborg, P. C. K., Hansen, O., Grätzel, M., and Chorkendorff, I. *RSC Advances* **3**(48), 25902 (2013).
- [50] Luo, J., Im, J.-H., Mayer, M. T., Schreier, M., Nazeeruddin, M. K., Park, N.-G., Tilley, S. D., Fan, H. J., and Grätzel, M. *Science* **345**(6204), 1593–1596 (2014).
- [51] Brillet, J., Yum, J.-H., Cornuz, M., Hisatomi, T., Solarska, R., Augustynski, J., Grätzel, M., and Sivula, K. *Nature Photonics* **6**(12), 824–828 (2012).
- [52] Chapman, B. N. *Glow discharge processes: Sputtering and plasma etching*. Wiley, New York, (1980).
- [53] Watts, J. F. and Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by electron spectroscopy*. Wiley, Chichester, (2002).
- [54] Bubert, H. and Jenett, H. *Surface and thin film analysis: Principles, instrumentation, applications*. Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
- [55] Jablonski, A. *Surface and Interface Analysis* **20**(4), 317–321 (1993).

-
- [56] Hemminger, C. S., Land, T. A., Christie, A., and Hemminger, J. C. *Surface and Interface Analysis* **15**(5), 323–327 (1990).
- [57] Fraser, W. A., Florio, J. V., Delgass, W. N., and Robertson, W. D. *Surface Science* **36**(2), 661–674 (1973).
- [58] Hill, J. M., Royce, D. G., Fadley, C. S., Wagner, L. F., and Grunthaner, F. J. *Chemical Physics Letters* **44**(2), 225–231 (1976).
- [59] Klein, A., Mayer, T., Thissen, A., and Jaegermann, W. *BUNSEN-MAGAZIN* **10**(4), 124–139 (2008).
- [60] Lambertz, A., Smirnov, V., Merdzhanova, T., Ding, K., Haas, S., Jost, G., Schropp, R., Finger, F., and Rau, U. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, 134–143 (2013).
- [61] Urbain, F., Wilken, K., Smirnov, V., Astakhov, O., Lambertz, A., Becker, J.-P., Rau, U., Ziegler, J., Kaiser, B., Jaegermann, W., and Finger, F. *International Journal of Photoenergy* **2014**(9), 1–10 (2014).
- [62] Kaiser, B., Calvet, W., Murugasen, E., Ziegler, J., Jaegermann, W., Pust, S. E., Finger, F., Hoch, S., Blug, M., and Busse, J. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**(2), 899–904 (2015).
- [63] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, E. D. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**(1), 12–20 (2012).
- [64] Sai, H. and Kondo, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**(1), 131–133 (2011).
- [65] Bugnon, G., Feltrin, A., Bartlome, R., Strahm, B., Bronneberg, A. C., Parascandolo, G., and Ballif, C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**(1), 134–137 (2011).
- [66] Meillaud, F., Feltrin, A., Despeisse, M., Haug, F.-J., Dominé, D., Python, M., Söderström, T., Cuony, P., Boccard, M., Nicolay, S., and Ballif, C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**(1), 127–130 (2011).
- [67] Yang, J., Banerjee, A., and Guha, S. *Applied Physics Letters* **70**(22), 2975 (1997).
- [68] Banerjee, A., Su, T., Beglau, D., Pietka, G., Liu, F., DeMaggio, G., Almutawalli, S., Yan, B., Yue, G., Yang, J., and Guha, S. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE* , 3583 (2011).
- [69] Jaksic, J. M., Ristic, N. M., Krstajic, N. V., and Jaksic, M. M. *International Journal of Hydrogen Energy* **23**(12), 1121–1156 (1998).
- [70] Climent, V. and Feliu, J. M. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**(7-8), 1297–1315 (2011).
- [71] Kunitatsu, K., Senzaki, T., Tsushima, M., and Osawa, M. *Chemical Physics Letters* **401**(4-6), 451–454 (2005).
- [72] Bockris, J. O. M., Ammar, I. A., and Huq, A. K. M. S. *The Journal of Physical Chemistry* **61**(7), 879–886 (1957).

-
- [73] Kim, K. S. and Winograd, N. *Chemical Physics Letters* **30**(1), 91–95 (1975).
- [74] Karakaya, I. and Thompson, W. T. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**(4), 334–340 (1987).
- [75] McCrory, Charles C L, Jung, S., Peters, J. C., and Jaramillo, T. F. *Journal of the American Chemical Society* **135**(45), 16977–16987 (2013).
- [76] Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E., and Shao-Horn, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**(3), 399–404 (2012).
- [77] Lyons, M. E. G. and Floquet, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**(12), 5314 (2011).
- [78] Klett, J., Krähling, S., Elger, B., Schäfer, R., Kaiser, B., and Jaegermann, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **228**(4-5) (2014).
- [79] Reece, S. Y., Hamel, J. A., Sung, K., Jarvi, T. D., Esswein, A. J., Pijpers, J. J. H., and Nocera, D. G. *Science* **334**(6056), 645–648 (2011).
- [80] Staebler, D. L. and Wronski, C. R. *Applied Physics Letters* **31**(4), 292 (1977).
- [81] Yang, L., Chen, L., and Catalano, A. *Applied Physics Letters* **59**(7), 840 (1991).
- [82] Demaurex, B., Wolf, S. d., Descoeudres, A., Charles Holman, Z., and Ballif, C. *Applied Physics Letters* **101**(17), 171604 (2012).
- [83] Fan, Q. H., Deng, M., Liao, X., and Deng, X. *Journal of Applied Physics* **105**(3), 033304 (2009).
- [84] Danesh, P., Pantchev, B., Grambole, D., and Schmidt, B. *Applied Physics Letters* **80**(14), 2463 (2002).
- [85] Varchenya, S. A., Simanovskis, A., and Stolyarova, S. V. *Thin Solid Films* **164**(0), 147–152 (1988).
- [86] Kikuchi, A., Baba, S., and Kinbara, A. *Thin Solid Films* **164**(0), 153–156 (1988).
- [87] Liang, J., Schiff, E. A., Guha, S., Yan, B., and Yang, J. *MRS Proceedings* **862** (2005).
- [88] Shima, M., Isomura, M., Wakisaka, K.-i., Murata, K., and Tanaka, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **85**(2), 167–175 (2005).
- [89] Bousse, L. and Bergveld, P. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **152**(1-2), 25–39 (1983).
- [90] Vanmaekelbergh, D., A. R. de Wit, and Cardon, F. *Journal of Applied Physics* **73**(10), 5049–5057 (1993).
- [91] Vanmaekelbergh, D. and Cardon, F. *Journal of Physics D: Applied Physics* **19**(4), 643 (1986).
- [92] Uhlendorf, I., ReinekeKoch, R., and Memming, R. *Journal of Physical Chemistry* **100**(12), 4930–4936 (1996).

-
- [93] Allongue, P. and Souteyrand, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **286**(1-2), 217–237 (1990).
- [94] Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M., and Ohwada, M. *Journal of Applied Physics* **68**(3), 1272 (1990).
- [95] King, F., Watson, S., Wilson, J., and Paulley, A. (July 2010).
- [96] Muñoz-Portero, M. J., García-Antón, J., Guiñón, J. L., and Leiva-García, R. *Corrosion Science* **53**(4), 1440–1450 (2011).
- [97] Chen, Y. W., Prange, J. D., Dühnen, S., Park, Y., Gunji, M., Chidsey, Christopher E D, and McIntyre, P. C. *Nature Materials* **10**(7), 539–544 (2011).
- [98] Bonilla, S. H. and Zinola, C. F. *Electrochimica Acta* **43**(3-4), 423–426 (1998).
- [99] Tammeveski, K. *Journal of The Electrochemical Society* **146**(2), 669 (1999).
- [100] Löbl, P., Huppertz, M., and Mergel, D. *Thin Solid Films* **251**(1), 72–79 (1994).
- [101] Biersack, J. P. and Haggmark, L. G. *Nuclear Instruments and Methods* **174**(1-2), 257–269 (1980).
- [102] Vancoppenolle, V., Jouan, P-Y., Wautelet, M., Dauchot, J.-P., and Hecq, M. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17**(6), 3317 (1999).
- [103] Lee, S. Y., Jeon, C., Kim, S. H., Kim, Y., Jung, W., An, K.-S., and Park, C.-Y. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 031102 (2012).
- [104] David Lide. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data : 2005-2006*. CRC Press, Boca Raton, 86th ed edition, (op. 2005).
- [105] Powell, C. J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **185**(1-2), 1–3 (2012).
- [106] Nolan, M., Elliott, S., Mulley, J., Bennett, R., Basham, M., and Mulheran, P. *Physical Review B* **77**(23), 235424 (2008).
- [107] Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., and Levy, F. (1994).
- [108] Seah, M. P., Gilmore I. S., and Beamson, G. *Surface and Interface Analysis* (26), 642–649 (1998).
- [109] Himpsel, F., Hollinger, G., and Pollak, R. *Physical Review B* **28**(12), 7014–7018 (1983).
- [110] Hollinger, G., Jugnet, Y., Pertosa, P., and Minh Duc, T. *Chemical Physics Letters* **36**(4), 441–445 (1975).
- [111] Fulton, C. C., Lucovsky, G., and Nemanich, R. J. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **20**(4), 1726 (2002).
- [112] Valencia, S., Miguel, J. M., and Restrepo, G. *The Open Materials Science Journal* **4**, 9–14 (2010).

-
- [113] Gao, Y., Masuda, Y., Peng, Z., Yonezawa, T., and Koumoto, K. *Journal of Materials Chemistry* **13**(3), 608–613 (2003).
- [114] Zhou, W., Zhong, X., Wu, X., Yuan, L., Shu, Q., and Xia, Y. *Journal of Korean Physical Society* **49**, 2168–2175 (2006).
- [115] Vella, E., Messina, F., Cannas, M., and Boscaino, R. *Physical Review B* **83**(17) (2011).
- [116] Nohira, H. and Hattori, T. *Applied Surface Science* **117-118**, 119–122 (1997).
- [117] Pillai, S., Catchpole, K. R., Trupke, T., and Green, M. A. *Journal of Applied Physics* **101**(9), 093105 (2007).
- [118] Gillispie, M. A., van Hest, Maikel F. A. M., Dabney, M. S., Perkins, J. D., and Ginley, D. S. *Journal of Applied Physics* **101**(3), 033125 (2007).
- [119] Furubayashi, Y., Hitosugi, T., Yamamoto, Y., Inaba, K., Kinoda, G., Hirose, Y., Shimada, T., and Hasegawa, T. *Applied Physics Letters* **86**(25), 252101 (2005).
- [120] Hoang, Ngoc Lam Huong, Yamada, N., Hitosugi, T., Kasai, J., Nakao, S., Shimada, T., and Hasegawa, T. *Applied Physics Express* **1**, 115001 (2008).
- [121] Beverskog, B. and Puigdomenech, I. *Corrosion Science* **39**(5), 969–980 (1997).
- [122] Chialvo, A. C. and Gennero de Chialvo, M. R. *Journal of Applied Electrochemistry* **21**(5), 440–445 (1991).
- [123] Popczun, E. J., McKone, J. R., Read, C. G., Biacchi, A. J., Wilttrout, A. M., Lewis, N. S., and Schaak, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **135**(25), 9267–9270 (2013).
- [124] McIntyre, N. S. and Cook, M. G. *Analytical Chemistry* **47**(13), 2208–2213 (1975).
- [125] Wertheim, G. and Hüfner, S. *Physical Review Letters* **28**(16), 1028–1031 (1972).
- [126] Roberts, M. W. and Smart, Roger St. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **80**(11), 2957 (1984).
- [127] Evans, S., Pielasze, J., and Thomas, J. M. *Surface Science* **55**(2), 644–662 (1976).
- [128] Eastman, D. and Cashion, J. *Physical Review Letters* **27**(22), 1520–1523 (1971).
- [129] Zhang, Z., Zhao, Y., and Zhu, M. *Applied Physics Letters* **88**(3), 033101 (2006).
- [130] Hüfner, S. *Advances in Physics* **43**(2), 183–356 (1994).
- [131] Varkey, A. J. and Fort, A. F. *Thin Solid Films* **235**(1-2), 47–50 (1993).
- [132] Lany, S., Osorio-Guillén, J., and Zunger, A. *Physical Review B* **75**(24) (2007).
- [133] PDF Card - Ni O. *International Centre for Diffraction Data* , 00–044–1159.

-
- [134] PDF Card - Ni O0.96. *International Centre for Diffraction Data* , 01-078-4383.
- [135] Chen, H.-L., Lu, Y.-M., and Hwang, W.-S. *Surface and Coatings Technology* **198**(1-3), 138-142 (2005).
- [136] Chen, H.-L. and Yang, Y.-S. *Thin Solid Films* **516**(16), 5590-5596 (2008).
- [137] PDF Card - Ni (O H)2. *International Centre for Diffraction Data* , 00-014-0117.
- [138] Losiewicz, B. *International Journal of Hydrogen Energy* **29**(2), 145-157 (2004).
- [139] Angelo, A. C. D. *Journal of The Electrochemical Society* **142**(10), 3313 (1995).
- [140] Hall, D. S., Bock, C., and MacDougall, B. R. *Journal of The Electrochemical Society* **160**(3), F235-F243 (2013).
- [141] Seghioer, A., Chevalet, J., Barhoun, A., and Lantelme, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **442**(1-2), 113-123 (1998).
- [142] Biesinger, M. C., Lau, Leo W M, Gerson, A. R., and Smart, Roger St C. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **14**(7), 2434-2442 (2012).
- [143] Katsounaros, I. and Mayrhofer, Karl J J. *Chemical Communications* **48**(53), 6660-6662 (2012).
- [144] Suntivich, J., Perry, E. E., Gasteiger, H. A., and Shao-Horn, Y. *Electrocatalysis* **4**(1), 49-55 (2013).
- [145] Ramaswamy, N. and Mukerjee, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(36), 18015-18026 (2011).
- [146] Anderson, R. L. *IBM Journal of Research and Development* **4**(3), 283-287 (1960).
- [147] Gerlach, D., Wilks, R. G., Wippler, D., Wimmer, M., Lozac'h, M., Félix, R., Mück, A., Meier, M., Ueda, S., Yoshikawa, H., Gorgoi, M., Lips, K., Rech, B., Sumiya, M., Hüpkes, J., Kobayashi, K., and Bär, M. *Applied Physics Letters* **103**(2), 023903 (2013).
- [148] Tabuchi, K., Wenas, W. W., Yamada, A., Konagai, M., and Takahashi, K. *Japanese Journal of Applied Physics* **32**(Part 1, No. 9A), 3764-3769 (1993).
- [149] Beyer, W., Hüpkes, J., and Stiebig, H. *Thin Solid Films* **516**(2-4), 147-154 (2007).
- [150] Beverskog, B. and Puigdomenech, I. *Corrosion Science* **39**(1), 107-114 (1997).
- [151] Deroubaix, G. and Marcus, P. *Surface and Interface Analysis* **18**(1), 39-46 (1992).
- [152] Park, K. C., Ma, D. Y., and Kim, K. H. *Thin Solid Films* **305**(1-2), 201-209 (1997).
- [153] Srikant, V. and Clarke, D. R. *Journal of Applied Physics* **83**(10), 5447 (1998).
- [154] Weast, R. C., Astle, M. J., and Beyer, W. H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 66th ed edition, (1985).

-
- [155] House, C. I. and Kelsall, G. H. *Electrochimica Acta* **29**(10), 1459–1464 (1984).
- [156] Batzill, M. and Diebold, U. *Progress in Surface Science* **79**(2-4), 47–154 (2005).
- [157] Themlin, J.-M., Chtaïb, M., Henrard, L., Lambin, P., Darville, J., and Gilles, J.-M. *Physical Review B* **46**(4), 2460–2466 (1992).
- [158] Ogo, Y., Hiramatsu, H., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. *Applied Physics Letters* **93**(3), 032113 (2008).
- [159] Kılıç, Ç. and Zunger, A. *Physical Review Letters* **88**(9), 095501 (2002).
- [160] Cox, D., Fryberger, T., and Semancik, S. *Physical Review B* **38**(3), 2072–2083 (1988).
- [161] Diaz, R., Joiret, S., Cuesta, A., Diez-Perez, I., Allongue, P., Gutierrez, C., Gorostiza, P., and Sanz, F. *Journal of Physical Chemistry B* **108**(24), 8173–8181 (2004).
- [162] Laitinen, H. A., Vincent, C. A., and Bednarski, T. M. *Journal of The Electrochemical Society* **115**(10), 1024 (1968).
- [163] Gilmer, D. C., Colombo, D. G., Taylor, C. J., Roberts, J., Haugstad, G., Campbell, S. A., Kim, H.-S., Wilk, G. D., Gribelyuk, M. A., and Gladfelter, W. L. *Chemical Vapor Deposition* **4**(1), 9–11 (1998).
- [164] Ritala, M., Leskelä, M., Nykänen, E., Soininen, P., and Niinistö, L. *Thin Solid Films* **225**(1-2), 288–295 (1993).
- [165] Yamaguchi, M., Nishimura, K.-I., Sasaki, T., Suzuki, H., Arafune, K., Kojima, N., Ohsita, Y., Okada, Y., Yamamoto, A., Takamoto, T., and Araki, K. *Solar Energy* **82**(2), 173–180 (2008).
- [166] Sasaki, T., Arafune, K., Lee, H. S., Ekins-Daukes, N. J., Tanaka, S., Ohshita, Y., and Yamaguchi, M. *Physica B: Condensed Matter* **376-377**, 626–629 (2006).
- [167] Bett, A. W., Dimroth, F., Guter, W., Hoheisen, R., and Oliva, E. *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* , 1–6 (2009).
- [168] Takamoto, T., Ikeda, E., Kurita, H., and Ohmori, M. In *Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on*, volume 2, 1729–1732 vol.2, (1994).
- [169] Lu, X., Huang, S. R., Diaz, M., Opila, R. L., and Barnett, A. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE* , 002079–002083 (2010).
- [170] Contreras, M. A., Mansfield, L. M., Egaas, B., Li, J., Romero, M., Noufi, R., Rudiger-Voigt, E., and Mannstadt, W. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**(7), 843–850 (2012).
- [171] Koide, N., Yamanaka, R., and Katayama, H. *MRS Proceedings* **1211** (2009).
- [172] Li, Z., Zang, Y., Chueh, C.-C., Cho, N., Lu, J., Wang, X., Huang, J., Li, C.-Z., Yu, J., and Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **47**(21), 7407–7415 (2014).

-
- [173] Miyake, K., Uetani, Y., Seike, T., Kato, T., Oya, K., Yoshimura, K., and Ohnishi, T. *R&D Report, "SUMITOMO KAGAKU" Vol. 2010-1* (2010).
- [174] Edri, E., Kirmayer, S., Kulbak, M., Hodes, G., and Cahen, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**(3), 429–433 (2014).
- [175] Chen, P., Yum, J. H., Angelis, F. d., Mosconi, E., Fantacci, S., Moon, S.-J., Baker, R. H., Ko, J., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M. *Nano letters* **9**(6), 2487–2492 (2009).
- [176] Ryu, S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Chan Kim, Y., Yang, W. S., Seo, J., and Seok, S. I. *Energy & Environmental Science* **7**(8), 2614 (2014).
- [177] Takehara, K., Ide, Y., Nakazato, T., and Yoza, N. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **293**(1-2), 285–290 (1990).
- [178] De Silva Muñoz, Leonardo, Bergel, A., Féron, D., and Basséguy, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**(16), 8561–8568 (2010).

A Anhang

A.1 Wasserstoffentwicklung an Platin in unterschiedlichen Elektrolyten

Die Stabilität von oxidischen Materialien kann im Gegensatz zum Edelmetall Silber auf bestimmte pH-Bereiche eingeschränkt sein. Es werden deshalb neben Schwefelsäure auch andere Elektrolyte betrachtet, um die mögliche Auswahl an oxidischen Materialien zu vergrößern. Abhängig von der Art und der Konzentration der Ionen im Elektrolyten ändert sich auch die HER an einer Elektrode. In diesem Kapitel wird die HER an einer Platinelektrode (99,997 %, Alfa Aesar GmbH & Co KG) in verschiedenen Elektrolyten untersucht. Neben 0,5 M Schwefelsäure wurde für den neutralen Bereich gebrauchsfertige Pufferlösung pH 7 (Phosphatgemisch, Carl Roth GmbH + Co. KG) verwendet. Es wurde zudem ein 1 M KH_2PO_4 Lösung angesetzt, die durch Zugabe von NaOH auf pH 7 eingestellt wurde. Im alkalischen Bereich kam 0,1 M KOH und 1 M NaOH zum Einsatz.

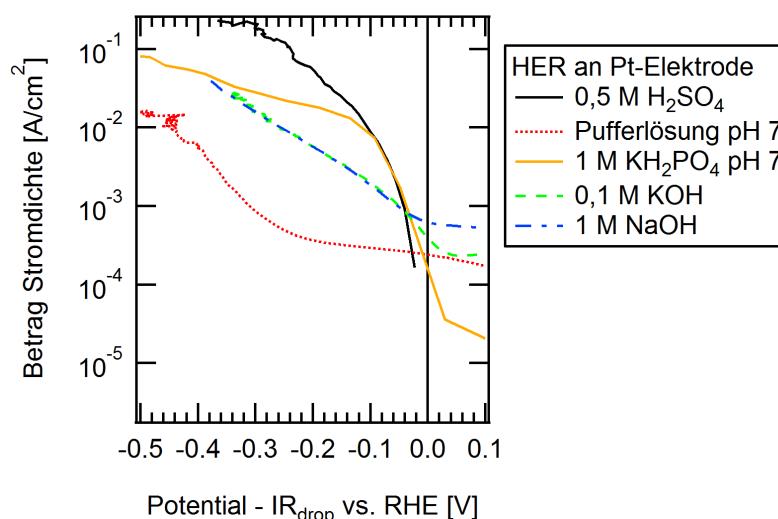


Abbildung A.1.: HER an Platinfolie in verschiedenen Elektrolyten. Dargestellt ist der Scan in positive Richtung mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 mV/s. Das Potential ist um den Widerstand des Elektrolyten korrigiert aufgetragen.

In Abbildung A.1 ist die Tafelauftragung der Messung der HER auf einer Platinelektrode in den verschiedenen Elektrolyten dargestellt. Die Messungen wurden wie in Kapitel 4.2 um den Elektrolytwiderstand korrigiert und zeigen den Scan in anodische Richtung. Die Messung in neutraler KH_2PO_4 -Lösung zeigt einen sehr schnellen Anstieg der Stromdichte, der vergleichbar mit der Messung in Schwefelsäure ist. Bei der geringer konzentrierten gebrauchsfertigen Pufferlösung, die aus den gleichen Ionenspezies besteht, ist dieses Verhalten nicht zu erkennen. Der exponentielle Anstieg des kathodischen Stroms ist bei der Pufferlösung erst bei höheren Überspannungen sichtbar. Oberhalb von -0,2 V vs. RHE ändert sich die Stromdichte nur langsam mit dem Potential und bleibt oberhalb von 0 V vs. RHE im kathodischen Bereich. Dieser Untergrundstrom wird nicht durch die HER sondern durch Nebenreaktionen auf

der Elektrode hervorgerufen. Die Messungen in KOH und NaOH besitzen ein annähernd ideales exponentielles Verhalten. Sie zeigen allerdings auch einen hohen kathodischen Untergrundstrom bei 0 V vs. RHE. Für 1 M NaOH liegt dieser bei knapp 1 mA/cm².

Für die HER an der Platinelektrode wird in alkalischer Lösung eine deutlich höhere Überspannung benötigt als im sauren Bereich. Bei 10 mA/cm² liegt sie für 0,1 M KOH und 1 M NaOH mit 260 mV gleichauf, wohingegen bei 0,5 M H₂SO₄ nur 110 mV zum Erreichen dieser Stromdichte benötigt werden. In Bezug auf die Stromdichten ist die KH₂PO₄-Lösung mit der Schwefelsäure vergleichbar, da sie ebenfalls nur 110 mV benötigt. Auffällig ist jedoch, dass die gebrauchsfertige Pufferlösung diese niedrige Überspannung nicht aufzeigt. Das Potential ist mit dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten korrigiert, deshalb sollte der Einfluss der höheren Leitfähigkeit der KH₂PO₄-Lösung keinen Einfluss haben. Da jedoch die Konzentration der Phosphationen das Verhalten sichtbar beeinflusst, stellt sich die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der HER oder einer Nebenreaktion, die von der Konzentration der Phosphationen beeinflusst wird. Ein naheliegende Erklärung wäre die Reduktion der Phosphat-Ionen zu Phosphonat. Bei einer Konzentration von PO₃²⁻ von 1 µmol/l liegt die Redoxreaktion bei -0,08 V vs. RHE (H₃PO₄ + 2H⁺ + 2e ⇌ H₃PO₃ + H₂O, E = -0,267 V [104]) und könnte daher mit der Wasserstoffentwicklung konkurrieren. Dies wird in der Literatur jedoch nicht beobachtet. Messungen in Phosphat- und Phosphit-Lösung zeigen in der kathodischen Reaktion keine Unterschiede. [177] Der zusätzliche kathodische Strom wird auf eine Deprotonierung der H₂PO₄⁻-Spezies in der Lösung zurückgeführt. Dies führt in einem weiteren Schritt, wie bei der Adsorption von Protonen (z.B. Volmer-Schritt), zur Erzeugung von Wasserstoff. Dieser Effekt wird jedoch bei fortlaufender HER geringer. [178] Es ist daher unsicher, ob Messungen mit Phosphatpufferlösung das langfristige Verhalten einer PEC in Bezug auf die HER wiedergeben. Die Phosphatpufferlösung lässt sich dennoch für qualitative Untersuchungen einsetzen, um die elektrochemischen Eigenschaften der Tandemsolarzellen zu untersuchen. Eine Angabe von Effizienzen zur Wasserspaltung ist mit der Phosphatlösung jedoch nicht zu empfehlen.

Tabelle A.1.: Gemessener serieller Widerstand aus Impedanzmessungen R_{ser} , berechnete spezifische Leitfähigkeit σ_m und aus molarer Grenzleitfähigkeit berechnete Leitfähigkeit σ_b von verschiedenen Elektrolyten. Der Abstand der Arbeitselektrode zur Referenzelektrode beträgt ca. 1,1 cm²

Elektrolyt	R_{ser} [Ohm]	σ_m [mS/cm]	σ_b [mS/cm]
1 M H ₂ SO ₄	2,9	260	860
0,5 M H ₂ SO ₄	5,6	135	430
0,1 M H ₂ SO ₄	24	31	86
Pufferlösung pH 7	160	4,7	–
1 M KH ₂ PO ₄ pH 7	19	40	110
0,1 M NaOH	55	14	25
1 M NaOH	5	150	250

Zur Vollständigkeit sind in Tabelle A.1 die gemessenen Widerstände R_{ser} der unterschiedlichen Elektrolyte dargestellt. Bei der Charakterisierung der Tandemzellen mit Pufferschicht werden die Potentiale

nicht widerstandskorrigiert aufgetragen, da die Ermittlung des Elektrolytwiderstands mittels Impedanzspektroskopie aufgrund der Eigenimpedanz der Solarzellen erschwert ist. Der Elektrolytwiderstand ist bei einigen Elektrolyten durchaus sichtbar. Mit der Pufferlösung pH 7 ist zum Beispiel bei einer Stromdichte von 1 mA/cm² ein Spannungsabfall von 80 mV zu erwarten.

$$\sigma_m = \Gamma \cdot \frac{1}{R_{ser}} \quad \text{mit} \quad \Gamma = \int_0^l \frac{dx}{A(x)} \quad (\text{A.1})$$

Unter Berücksichtigung der Geometrie der Zahner-Zelle lässt sich aus dem Widerstand die spezifische Leitfähigkeit σ_m mit Gleichung A.1 berechnen. Hierzu wird angenommen, dass der Stromtransport gleichmäßig im Elektrolytraum zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode abläuft. Der geometrische Faktor Γ berechnet sich aus der Form des Elektrolytraums zwischen Probe und Referenzelektrode und beläuft sich für eine Probe mit einer Fläche von 0,5 cm² in der Zahnerzelle auf 0,756 cm⁻¹ (siehe Abbildung 3.2b). Spezifische Leitfähigkeiten lassen sich auch über tabellarisierte molare Grenzleitfähigkeiten abschätzen. [104] Die Gegenüberstellung mit den gemessenen Werten zeigt, dass diese Abschätzung die Leitfähigkeiten der Elektrolyte deutlich überschätzen, da die Grenzleitfähigkeiten eigentlich nur für unendlich verdünnte Lösungen gelten. Der Trend ist zumindest erkennbar. Der Literaturwert für die Leitfähigkeit von 1 M H₂SO₄ beträgt 366 mS/cm. [31] In Anbetracht der komplizierten Zellgeometrie liegt der hier gemessene Werte nahe am Literaturwert. Aus der Leitfähigkeit der 1 M KH₂PO₄-Lösung lässt sich ableiten, dass die Konzentration der gebrauchsfertigen Pufferlösung im Bereich 0,1 M liegt.

Tabelle A.2.: Liste der Verwendeten Solarzellen

Solarzellen-ID	Aufbau	Bemerkung
13b-049	a-Si:H/ μ c-Si:H/Ag	Silberkontakte 1 · 1 cm ² ohne ZnO
11b-379	a-Si:H/ μ c-Si:H/ZnO	Flächiger ZnO-Kontakt (80 nm)
13B-141	a-Si:H/a-Si:H/Ag	Silberkontakte 1 · 1 cm ² ohne ZnO
13B-212	a-Si:H/a-Si:H/ZnO	Flächiger ZnO-Kontakt (80 nm)
14B-077	a-Si:H/a-Si:H	Kein Rückkontakt



B Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei allen Menschen bedanken, die mir bei meiner Doktorarbeit hilfreich zur Seite standen:

An erster Stelle gilt mein Dank *Prof. Dr. Wolfram Jaegermann* für die Betreuung meiner Doktorarbeit und das entgegengebrachte Vertrauen. Ich bin ihm sehr dankbar für die großen Möglichkeiten und die vielen Freiheiten, die ich bei meiner Forschungstätigkeit genossen habe.

Ich bedanke mich bei *Prof. Dr. Wolfgang Ensinger* für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Zudem möchte ich seinem Mitarbeiter *Dr. Stefan Flege* für die unkomplizierte Einführung und Bereitstellung des Profilometers und des Sputtercoaters danken.

Ich möchte ganz herzlich *Marga Lang* und *Leslie Frotscher* danken, dass sie mir für alle möglichen Fragen immer Hilfsbereit zur Seite standen. Weiterhin bedanke ich mich bei *Leslie Frotscher*, *Dr. Halina Dunn* und *Henrike Grossmann* für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Organisation der DFG SPP 1613 Summer School in Ellwangen.

Ich möchte mich an dieser Stelle auch beim gesamten Werkstatt-Team um *Jochen Rank*, bei *Michael Weber* und *Heinz Mohren* für die Mithilfe beim Entstehungsprozess der SiC-Kammer danken, obwohl dieses Thema leider nicht mehr den Weg in diese Dissertation geschafft hat.

Mein Dank gilt den gesamten Wasserspaltern für die sehr kollegiale und ausgezeichnete Zusammenarbeit. *PD Dr. Bernhard Kaiser* danke ich für die Betreuung und für die Korrektur meiner Arbeit. *Joachim Klett*, *Sven Tengeler*, *Natascha Weidler* und *Dr. Florent Yang* möchte ich ganz herzlich für die belebenden Diskussionen, die Hilfe bei Experimenten und die Instandhaltung des DAISY-FUN und des Elektrochemielabors danken. Ohne euch wäre die Arbeit nicht so erfolgreich und nicht so amüsant gewesen.

Joachim Klett möchte ich für die Hilfe und Unterhaltung während der Reisen nach Berlin danken. Hier bedanke ich mich auch bei *Dr. Wolfram Calvet*, der sich am Bessy um die Probleme der Doktoranden gekümmert hat.

Félix Urbain, *Jan-Philipp Becker* und *Dr. Friedhelm Finger* gilt mein Dank für die Unterstützung in Sachen Silizium-Dünnschicht-Solarzellen und die reibungslose Versorgung an Tandemsolarzellen, die ich für die Wissenschaft zerbrechen, auflösen und auf andere Weisen zerstören konnte.

Farzin Z. Tabary danke ich für die Rasterelektronenmikroskopie der Platinpartikel. *Jan Morasch* und *Mirko Weidner* danke ich für die Abscheidung und die Hilfe bei den NiO- und SnO₂-Schichten. *Aldin Radetinac* gilt mein Dank für die XRD-Messungen, den Kaffee und den Zigarettenpausen auf der Notausgangstreppe.

Zudem danke ich dem Rest der Oberflächenforscher für die sehr angenehme und offene Atmosphäre.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meiner Verlobten *Alexandra* für die große Unterstützung danken, und dass sie mich durch die Höhen und Tiefen meiner Doktorarbeit begleitet haben.



C Lebenslauf

Jürgen Ziegler

Berufliche Laufbahn

seit 04/2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung
10/2008 - 02/2009	Industriepraktikum und Aushilfstätigkeit bei W.C. Heraeus GmbH in Hanau

Ausbildung

seit 04/2011	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung
10/2005 – 02/2011	Studium der Materialwissenschaft an der Technische Universität Darmstadt; Diplomnote "Gut"; Titel der Diplomarbeit: Präparation und Charakterisierung von GaP-Halbleiterelektroden für die photoelektrochemische Wasserspaltung
10/1995 – 06/2004	Altes Kurfürstliches Gymnasium in Bensheim; Abiturnote 1,6

Wehrdienst

10/2004 - 06/2005	Grundwehrdienst im ABC Abwehrbataillon 750 in Bruchsal
-------------------	--

Publikationen

- J. Ziegler, D. Fertig, B. Kaiser, W. Jaegermann, M. Blug, S. Hoch, and J. Busse. Preparation and Characterization of GaP Semiconductor Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Energy Procedia* 22, 108 (2012).
- M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, L. Servant, M.M. Müller, H.-J. Kleebe, J. Ziegler, and W. Jaegermann. Nanostructured SnO₂-ZnO Heterojunction Photocatalysts Showing Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes. *Inorg Chem* 51, 7764 (2012).
- B. Kaiser, D. Fertig, J. Ziegler, J. Klett, S. Hoch, and W. Jaegermann. Solar Hydrogen Generation with Wide-Band-Gap Semiconductors: GaP(100) Photoelectrodes and Surface Modification. *ChemPhysChem* 13, 3053 (2012).
- M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, M.M. Müller, H.-J. Kleebe, K. Rachut, J. Ziegler, A. Klein, and W. Jaegermann. Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations. *J. Phys. Chem. C* 117, 22098 (2013).

- Q.-B. Ma, J. Ziegler, B. Kaiser, D. Fertig, W. Calvet, E. Murugasen, and W. Jaegermann. Solar water splitting with p-SiC film on p-Si: Photoelectrochemical behavior and XPS characterization. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 1623 (2014).
- K. Fominykh, J.M. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.-W. Scheidt, T. Bein, and D. Fattakhova-Rohlfing. Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* 24, 3123 (2014).
- J. Pareja, C. Litterscheid, B. Kaiser, M. Euler, N. Fuhrmann, B. Albert, A. Molina, J. Ziegler, and A. Dreizler. Surface thermometry in combustion diagnostics by sputtered thin films of thermographic phosphors. *Appl. Phys. B* 117, 85 (2014)
- A. Radetinac, A. Mani, S. Melnyk, M. Nikfalazar, J. Ziegler, Y. Zheng, R. Jakoby, L. Alff, and P. Komissinskiy. Highly conducting SrMoO₃ thin films for microwave applications. *Appl. Phys. Lett.* 105, 114108 (2014).
- F. Urbain, K. Wilken, V. Smirnov, O. Astakhov, A. Lambertz, J.-P. Becker, U. Rau, J. Ziegler, B. Kaiser, W. Jaegermann, and F. Finger. Development of Thin Film Amorphous Silicon Tandem Junction Based Photocathodes Providing High Open-Circuit Voltages for Hydrogen Production. *International Journal of Photoenergy* 2014, 1 (2014).
- F. Urbain, V. Smirnov, J.-P. Becker, U. Rau, F. Finger, J. Ziegler, B. Kaiser, and W. Jaegermann. a-Si:H/ μ c-Si:H tandem junction based photocathodes with high open-circuit voltage for efficient hydrogen production. *J. Mater. Res.* 29, 2605 (2014).
- J. Ziegler, B. Kaiser, W. Jaegermann, F. Urbain, J.-P. Becker, V. Smirnov, and F. Finger. Photoelectrochemical and photovoltaic characteristics of amorphous-silicon-based tandem cells as photocathodes for water splitting. *ChemPhysChem* 15, 4026 (2014).
- B. Kaiser, W. Calvet, E. Murugasen, J. Ziegler, W. Jaegermann, S.E. Pust, F. Finger, S. Hoch, M. Blug, and J. Busse. Light induced hydrogen generation with silicon-based thin film tandem solar cells used as photocathode. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 899 (2015).

Konferenzvorträge

- European Materials Research Society Spring Meeting 2014: Si tandem cells for photoelectrochemical water splitting: Differences between PV and PEC
- Materials Science and Engineering 2014: Amorphous Si Tandem Cells as Photoelectrodes for Electrochemical Water Splitting: Improved Stability with Oxide Buffer Layers